UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER ADDITIONEN VON DIARYLMETHYL-KATIONEN AN ALKENE

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Rudolf Pock
aus
Erlangen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0011

UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER ADDITIONEN VON DIARYLMETHYL-KATIONEN AN ALKENE

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Rudolf Pock
aus
Erlangen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24.06.86

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter : Professor Dr. Hans Hofmann

Zweitberichterstatter: Professor Dr. Herbert Mayr

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1982 bis August 1984 im Arbeitskreis von

Professor Dr. Herbert Mayr

am Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg und in der Zeit von Oktober 1984 bis Mai 1986 im gleichen Arbeitskreis am Institut für Chemie der Medizinischen Universität zu Lübeck angefertigt.

Herr Prof. Dr. H. Mayr hat durch zahlreiche weiterführende Anregungen, kritische Diskussionen und große Hilfsbereitschaft das Gelingen dieser Arbeit maßgeblich gefördert. Dafür möchte ich mich herzlich bedanken.

Mit großem Engagement wirkten Frau G. Hagen und Herr J. Bartl im Rahmen ihres organisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums an der Fertigstellung einiger Kapitel mit. Von Frau M. Rubow wurde ein Teil der Diastereoselektivitätsexperimente durchgeführt, Herrn Dr. E. Wilhelm verdanke ich die Aufnahme und Auswertung der Röntgenstrukturanalyse und Herrn R. Koschinsky die Durchführung vieler ^{1}H-NMR-Entkopplungsexperimente.

Frau B. John gilt mein Dank für die Reinschrift dieser Arbeit.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Arbeitsgruppenmitgliedern für ihr großes Interesse und ihre ständige Diskussionsbereitschaft bedanken sowie bei den Angestellten für die Anfertigung der Analysen und Massenspektren.

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung 1

1. Konzertierte Additionsreaktionen 1

a. Hydroborierung 1

b. Addition von Nitrosylchlorid 3

c. Fluorierung 4

2. Mehrstufige Additionsreaktionen 5

a. Reaktionen über verbrückte Zwischenstufen 5

α. Arylsulfenylierungen 5

β. Bromierungen 8

b. Reaktionen über nicht verbrückte Zwischenstufen 10

α. Säurekatalysierte Hydratisierungen 10

β. Carbeniumionen-Additionen 11

B. Problemstellung 14

C. Relative Alken-Reaktivitäten 15

1. Relative Reaktivitäten aus Konkurrenzexperimenten 15

a. Irreversibilität der Additionsreaktionen 15

b. Konkurrenzexperimente 17

2. Relative Reaktivität Alkyl-substituierter Alkene und Cycloalkene gegenüber Carbeniumionen 18

a. Reaktionsprodukte 19

b. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten 22

c. Diskussion 23

3. Relative Reaktivität konjugierter Alkene gegenüber Diarylcarbeniumionen 31

a. Reaktionsprodukte 31

b. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten 34

c. Diskussion 36

4. Relative Reaktivität von Allylsilanen gegenüber Carbeniumionen 43

a. Reaktionsprodukte 45

b. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten 46

c. Diskussion 47

5. Sonstige Alkene 49

a. Silylenolether 49

b. Vinylhalogenide 53

D. Diastereoselektivität der Additionsreaktionen 56

1. Reaktionsprodukte 57

2. Struktur der Reaktionsprodukte 60

a. Acyclische Additionsprodukte 60

b. Umlagerungsprodukte 65

c. Cyclische Additionsprodukte 65

3. Diskussion 66

E. Elektrophile Alkylierungen von Norbornen 75

1. Lewis-Säure katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an Norbornen 76

a. Reaktionsprodukte 76

b. Reaktionsmechanismus 80

2. Darstellung und Charakterisierung 7-substituierter Norbornene 82

3. Oxidation 85

4. Schlußfolgerungen 85

F. Vergleich der Carbeniumionen-Additionen mit anderen elektrophilen Reaktionen an Alkene 86

1. Kinetische Befunde 87

2. Stereochemische Befunde 92

G. Ausblick 94

H. Experimenteller Teil 97

1. Präparative Umsetzungen 97

a. Darstellung der Ausgangsmaterialien 97

b. Umsetzungen mit Alkyl-substituierten Alkenen 98

c. Umsetzungen mit konjugierten Alkenen 110

d. Umsetzungen mit Allylsilanen 116

e. Umsetzungen mit Silylenolethern 119

f. Umsetzungen mit Vinylhalogeniden 120

2. Irreversibilitätsexperimente 123

3. Konkurrenzexperimente 125

a. Geräte und Materialien 125

b. Methode 126

c. Konkurrenzexperimente mit Alkyl-substituierten Alkenen 127

d. Konkurrenzexperimente mit konjugierten Alkenen 136

e. Konkurrenzexperimente mit Allylsilanen 145

f. Konkurrenzexperimente mit Silylenolethern 146

4. Experimente zur Stereoselektivität der Addtionsreaktion 147

a. Ausgangsmaterialien 147

b. Präparative Umsetzungen 147

c. Bestimmung der Stereoselektivität 165

5. Elektrophile Alkylierungen von Norbornen 175

I. Zusammenfassung 195

J. Literaturverzeichnis 198

A. Einleitung

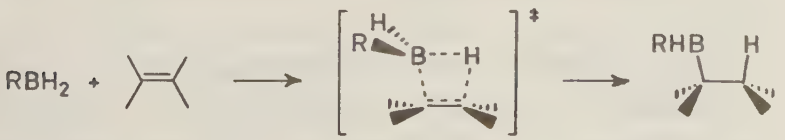
Elektrophile Additionen an Alkene gehören zu den Standardreaktionen der organischen Chemie und sind deshalb sehr gut untersucht [1,2,3]. Sie können sowohl nach konzertierten wie auch mehrstufigen Reaktionsmechanismen ablaufen. Als Zwischenstufen wurden entweder klassische Carbeniumionen oder auch verbrückte Spezies postuliert.

1. Konzertierte Additionsreaktionen

a) Hydroborierung [4]

Additionsreaktionen, die über einen einstufigen Mechanismus verlaufen, sind relativ selten; das bekannteste Beispiel ist die Hydroborierung von Olefinen.

Diboran und substituierte Borane reagieren mit Alkenen stereospezifisch zu syn-Additionsprodukten, die sich durch alkalische Wasserstoffperoxidlösung unter Retention zu den entsprechenden Alkoholen oxidieren lassen [5].



Schema 1

Die Addition von Boranen, die in Lösung monomer vorliegen, verläuft bezüglich Boran und Alken jeweils nach 1. Ordnung [6]. Die stereospezifische syn-Addition, ein primärer kinetischer Isotopeneffekt bei der Addition von Dideutero-

monochlorboran an Styrol von 1.87 [6] und Verringerung der Additionsgeschwindigkeit von 9-BBN um den Faktor 480 bei Einführung von zwei 7-Methylgruppen in Norbornen [7] deuten auf einen konzertierten Vierzentren-Prozeß hin. Gegen das Auftreten einer kationischen Zwischenstufe spricht u.a. auch das Fehlen von Umlagerungsprodukten bei der Hydroborierung von Norbornen [7] und α-Pinen [8]. MO-Rechnungen zeigten, daß die Reaktion von BH_3 mit Ethylen über einen π-Komplex verlaufen sollte [9].

Die Regioselektivität und relative Geschwindigkeit der Additionsreaktionen werden hauptsächlich durch sterische, in geringerem Grad durch elektronische Faktoren bestimmt (Tab. 1).

Tab. 1 Relative Olefin-Reaktivitäten und Regioselektivität gegenüber Diboran in Diglyme bei 0°C.

Alken	k_{rel} [5]	% 1-Angriff [10]	Alken	k_{rel} [5]	% 1-Angriff [10]
	100	94		121	99
	75	94		50	98
	28	94			

Der Einfluß von Ringsubstituenten auf die Regioselektivität (Tab. 2) und die bei der Addition von Monochlorboran an p-substituierte Styrole bestimmte Reaktionskonstante $\rho = -1.43$ [6] zeigen, daß im aktivierten Komplex das Benzylkohlenstoffatom nur eine geringe positive Partialladung trägt.

Tab. 2 Regioselektivität der Addition von H_2BCl an p-substituierte Styrole in THF bei 25°C 6).

Substituent	% β-Angriff	Substituent	% β-Angriff
p-H_3CO	93.3	p-Cl	87.0
p-H_3C	92.0	p-NO_2	67.0
H	90.0		

b) Addition von Nitrosylchlorid 4,11)

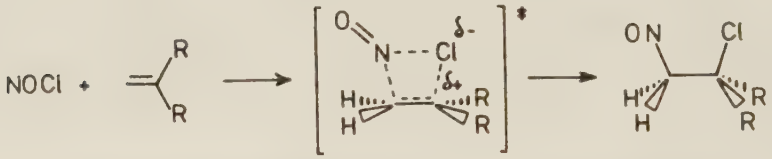
Nitrosylchlorid reagiert mit Alkenen in einer Reaktion 2. Ordnung regiospezifisch unter Bildung der Markovnikov-Additionsprodukte 11). Das Fehlen von Umlagerungsprodukten bei der Addition an Norbornen, Norbornadien und α-Pinen 12,13) sowie eine ähnliche Erhöhung der Olefin-Reaktivität durch α- und β-Methyl-Substituenten (Tab. 3) sprechen gegen ein Carbeniumion als Zwischenstufe.

Tab. 3 Relative Olefin-Reaktivitäten gegenüber NOCl in $CHCl_3$ bei 30°C 11).

Olefin	k_{rel}	Olefin	k_{rel}
	1.00		57
	155		3500

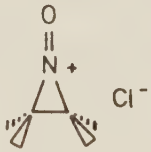
Die stark negative Aktivierungsentropie für die Addition von NOCl an

Cyclohexen (-43 cal/grd mol [11]) und das Ausbleiben einer Reaktion mit 7,7-Dimethylnorbornen [8] wurden als Indiz für einen viergliedrigen cyclischen Übergangszustand gewertet [11].



Schema 2

Wegen der Bildung eines anti-Additionsproduktes bei der Nitrosylierung von Δ^9-Octalin schlossen Kaplan, Kwart und Schleyer jedoch auf eine verbrückte Zwischenstufe, welche durch das Nucleophil von der Rückseite angegriffen wird [14].

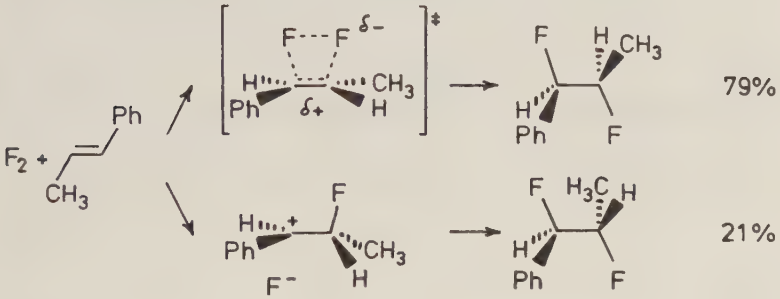


Pritzkow und Mitarbeiter bevorzugen dagegen trotz des ρ^+-Werts von -2.08 bei der Nitrosychlorid-Addition an substituierte Styrole einen Mechanismus über ein intermediäres Carbeniumion [11].

c) Fluorierung [1,2,3,15]

Die Addition von Fluor an cis- und trans-Phenylpropen bei -145°C in CCl_2F_2

ergibt zu 79 bzw. 71% die einer syn-Addition entsprechenden Difluoride 15).



Schema 3

Dieses Ergebnis wurde durch Konkurrenz eines konzertierten (—> syn) und eines stufenweisen Mechanismus (—> syn und anti) gedeutet. Eine Deutung dieses Befunds durch einen Ionenpaar-Mechanismus erscheint jedoch ebenfalls möglich.

2. Mehrstufige Additionsreaktionen

a) Reaktionen über verbrückte Zwischenstufen

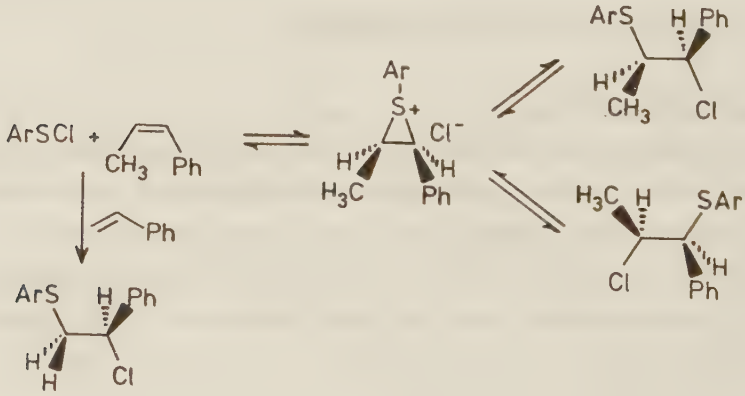
α) Arylsulfenylierungen [1,2,3]

Von wenigen Ausnahmen abgesehen reagieren Aryl- und Alkylsulfenylhalogenide mit Olefinen streng anti-stereospezifisch zu einem Gemisch regioisomerer β-Halogenthioether. Umlagerungsprodukte sowie der Einbau von Solvensmolekülen wurden nicht beobachtet. Diese Befunde können durch die Bildung intermediärer Thiiraniumionen erklärt werden, die als Hexafluorphosphate kristallin isoliert wurden [2].

Tab. 4 Produkte der Addition von 2,4-Dinitrophenylsulfenylchlorid an cis-1-Phenylpropen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei 25°C [16a]

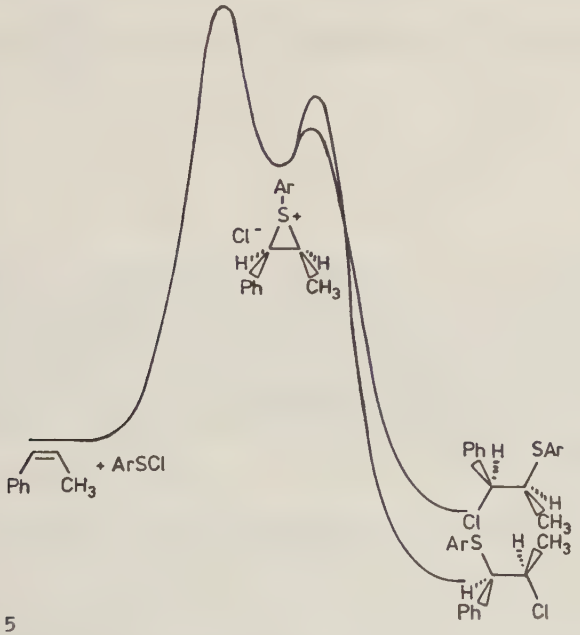
R–	anti-Addition		syn-Addition
	% Markovnikov-	% anti-Markovnikov-Produkt	
3-NO_2	30	70	0
4-Cl	70	30	0
H	60	40	0
4-CH_3	>95	Spur	0
4-OCH_3	70	0	30
4-OPh	75	0	25

Tab. 4 zeigt, daß mit zunehmendem Elektronenschub der Substituenten die Regioselektivität zunimmt, die Stereoselektivität jedoch abnimmt. Daraus wurde gefolgert, daß die elektronenziehend substituierten Styrole über ein Thiiraniumion, die elektronenschiebend substituierten dagegen über einen Carbeniumionenmechanismus reagieren [16a].



Schema 4

Nach kürzlich publizierten Befunden verlaufen diese Reaktionen über intermediäre Ionenpaare[16b]. α-Chlor-β-thioaryl-alkane erleiden häufig eine langsame stereospezifische Regio-Isomerisierung (Schema 4). Dabei kann es auch zur Eliminierung von ArSCl kommen. Beispielsweise wurde gefunden, daß das Additionsprodukt von 4-Chlorphenylsulfenylchlorid an cis-Phenylpropen 2.4 mal rascher isomerisiert als in die Edukte zerfällt [2]. Daraus ergibt sich, daß bei der Arylsulfenylhalogenid-Addition die Bildung des Thiiraniumions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.



Schema 5

Die Erhöhung der Additionsgeschwindigkeit durch Methylgruppen unabhängig von ihrer Posititon an der Doppelbindung und eine Reaktionskonstante ρ von

-2.4 für die Addition von 2,4-Dinitrophenylsulfenylchlorid an ring-substituierte Styrole [17] sind mit einem Thiiraniumionen ähnlichen Übergangszustand vereinbar, in dem die Alkenkohlenstoffe noch wenig positive Ladung übernommen haben.

Tab. 5 Relative Olefin-Reaktivitäten gegenüber 4-Chlorphenylsulfenylchlorid in TCE bei 25°C [2]

Alken	k_{rel}	Alken	k_{rel}
	1.00		20.6
	3.15		6.67
	8.46		118

β) Bromierungen [1,2,3]

Wie bei den Arylsulfenylierungen erfolgt die Reaktion von Brom mit Alkylalkenen stereospezifisch als anti-Addition. Schon früh wurde deshalb ein cyclisches Bromoniumion als Zwischenstufe postuliert [18]. Später konnten in Solvenssystemen sehr geringer Nucleophilie Bromoniumionen erzeugt und spektroskopisch charakterisiert werden [19].

Tab. 6 Bromierungsgeschwindigkeitskonstanten in Methanol bei 25°C [20].

Alken	k, l $mol^{-1}s^{-1}$	Alken	k, l $mol^{-1}s^{-1}$
	$4.03 \cdot 10^{2}$		$3.69 \cdot 10^{4}$
	$1.30 \cdot 10^{4}$		$1.20 \cdot 10^{6}$

α- und ß-Methylsubstituenten im Alken erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Brom ungefähr gleich stark (Tab. 6), jedoch ist der Effekt deutlich stärker ausgeprägt als bei den Arylsulfenylierungen (Tab. 5). Im geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand haben daher beide ehemaligen sp^2-Kohlenstoffatome schon einen beträchtlichen Teil der positiven Ladung übernommen. Der Energieunterschied zwischen verbrückter und nicht verbrückter Zwischenstufe dürfte hier geringer sein als bei Sulfenylierungen, da bei der Bromierung von Norbornen auch Umlagerungsprodukte gefunden werden [21].

Tab. 7 Bromierungsgeschwindigkeitskonstanten in Eisessig bei 25°C [22]

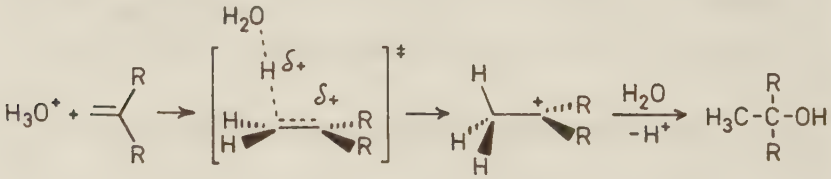
Alken	k, l $mol^{-1}s^{-1}$	Alken	k, l $mol^{-1}s^{-1}$
	11.2		12.3
	680		8.89

Im Gegensatz zu den Alkylalkenen ist der Übergangszustand bei der Bromierung von Styrolen nur noch schwach verbrückt. Nur α-Methylgruppen erhöhen hier die Reaktionsgeschwindigkeit, während ß-Methylgruppen fast keinen Effekt zeigen (Tab. 7). Der ρ^+-Wert von -4.21 [22] bei der Bromierung ring-substituierter Styrole in Eisessig zeigt, daß das Benzylkohlenstoffatom im geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand schon einen erheblichen Teil der positiven Ladung übernommen hat. Die zu 73 bzw. 83% als anti-Addition verlaufende Bromierung von cis- und trans-Phenylpropen wird als Hinweis dafür gewertet, daß als Zwischenstufe ein schwach verbrücktes Bromoniumion vorliegt [23].

b) Reaktionen über nicht verbrückte Zwischenstufen

α) Säurekatalysierte Hydratisierungen [1,2,3,24]

Die säurekatalysierte Addition von Wasser an Olefine ist reversibel. Die Lage des Gleichgewichts hängt von der Struktur des Olefins und der Acidität des Solvenssystems ab.



Schema 6

Die Hydratisierung verläuft nach 1. Ordnung bezüglich Olefin und nimmt mit steigender Acidität des Solvenssystems zu, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen lg k und $-H_0$, der Hammettschen Aciditätsfunktion [25], besteht. Im aktivierten Komplex des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts sind deshalb das Alken, ein Proton und auf Grund des bei der Hydratisierung von Isobuten gefundenen Aktivierungsvolumens von -11.5 cm^3/mol [26], ein Molekül Wasser enthalten. Für die Übertragung des Protons im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sprechen auch die Lösungsmittel-Isotopeneffekte $k_{H_3O^+}/k_{D_3O^+}$ von 2 bis 4 bei der Hydratisierung von p-substituierten Styrolen [27]. Bei der Hydratisierung von Styrol-β,β-d_2 in 43% wäßr. Perchlorsäure, die zu einer Gleichgewichtszusammensetzung mit 2.5% Styrol führt, enthält zurückgewonnenes Styrol keinen Wasserstoff, wenn die Reaktion nach geringem Umsatz abgebrochen wird [27].

Hinweise auf einen zweistufigen Mechanismus mit einer kationischen Zwischen-

stufe gibt die Regiospezifität der Additionsreaktion und die Bildung von Wagner-Meerwein-Umlagerungsprodukten mit entsprechend substituierten Alkenen [28]. Die Hydratisierungsgeschwindigkeiten p-substituierter Styrole ergeben eine lineare Hammett-Beziehung, deren Steigung $\rho^+ = -3.58$ [27] auf einen Übergangszustand mit stark ausgeprägter positiver Ladung auf dem Benzylkohlenstoff schließen läßt.

Tab. 8 Geschwindigkeitskonstanten der säurekatalysierten Hydratisierung von Alkenen in Wasser bei 25°C

Alken	k_2, l mol^{-1}s^{-1}	Lit.
	$2.38 \cdot 10^{-3}$	29
	$3.71 \cdot 10^{-4}$	30
	$2.15 \cdot 10^{-4}$	30

In gleicher Weise ist die durch eine α-Methylgruppe bedingte 10^5fache Reaktivitätssteigerung (Tab. 8) zu interpretieren. Eine β-Methylgruppe verlangsamt die Hydratisierungsgeschwindigkeit geringfügig [24].

β) Carbeniumionen-Additionen

Informationen über relative Olefin-Reaktivitäten gegenüber Carbeniumionen stammen bisher fast ausschließlich aus Untersuchungen carbokationischer Copolymerisationen [31]. Diese Daten sind jedoch für eine fundierte Diskussion des Reaktionsmechanismus zu ungenau. Dorfman [32] bestimmte als Erster Additionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion pulsradiolytisch erzeugter Benzyl- und Benzhydryl-Kationen mit Alkenen.

Tab. 9 Geschwindigkeitskonstanten (l $mol^{-1}s^{-1}$) für die Reaktion des Benzyl- und Benzhydrylkations mit Alkenen in 1,2-Dichlorethan bei 24°C 32).

$k_{PhCH_2^+}$	$< 10^5$	$1.9 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^7$	$8.7 \cdot 10^5$	-	-
$k_{Ph_2CH^+}$	-	$< 10^5$	$9.5 \cdot 10^6$	$< 10^5$	$7.1 \cdot 10^6$	$2.7 \cdot 10^7$

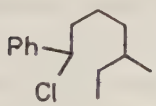
Aus der Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten in der Reihe Ethen, Propen, Isobuten wurde gefolgert, daß die Olefin-Reaktivität durch die Stabilität des bei der Addition entstehenden Carbeniumions bestimmt wird. Dies scheint jedoch nicht generell gültig zu sein, da Propen eine höhere Reaktivität als Butadien zeigt.

Die relative Reaktivität von Alkenen und entsprechend substituierten Alkinen gegenüber Elektrophilen wurde von Modena als Kriterium zur Unterscheidung verbrückter und nicht verbrückter Übergangszustände vorgeschlagen 33). Da der Energieunterschied zwischen Alken und trisubstituiertem Carbeniumion einerseits sowie Alkin und entsprechendem Vinylkation andererseits etwa gleich groß ist, zeigen nicht verbrückende Elektrophile ähnliche Reaktivität gegenüber Alkenen und Alkinen (z.B. H^+, Tab. 10). Elektrophile, die zur Verbrückung neigen, reagieren dagegen mit Alkenen rascher als mit Alkinen, weil die Ausbildung eines gesättigten dreigliedrigen Rings mit höherem Energiegewinn verbunden ist als die Ausbildung eines ungesättigten Dreirings (Br_2, Cl_2, ArSCl, Tab. 10). Da für Carbeniumionen-Additionen ein Alken/Alkin-Verhältnis nahe eins gefunden wurde, wurde auf einen nicht verbrückten Übergangszustand geschlossen.

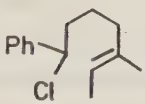
Tab. 10 Relative Reaktivitäten von Alkenen und Alkinen gegenüber Elektrophilen 33).

Elektrophil	Reaktionsbedingungen	$\frac{k_{Ph}}{k_{Ph\text{-}C\equiv CH}}$	$\frac{k_{C_4H_9}}{k_{C_4H_9\text{-}C\equiv CH}}$
H^+	48% H_2SO_4, 25°C	0.65	3.6
Ph_2CH^+	$Ph_2CHCl/ZnCl_2$, CH_2Cl_2, 40°C	3.8	-
Br_2	H_3CCO_2H, 25°C	2600	65000
Cl_2	H_3CCO_2H, 25°C	720	530000
p-ClC_6H_4SCl	$Cl_2CH\text{-}CHCl_2$, 25°C	186	84

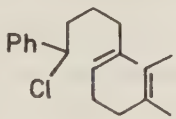
Die Solvolysegeschwindigkeit der Benzylchloride a, b, c wird durch eine C=C-Doppelbindung in 5,6-Stellung um etwa den Faktor 10 erhöht (Tab. 11).



a



b



c

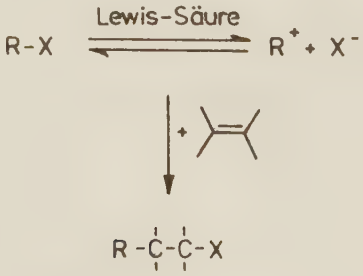
Tab. 11 Relative Solvolysegeschwindigkeiten und Aktivierungsdaten in Ethanol-Wasser (80:20, v/v) bei 25°C 35)

Chlorid	k_{rel}	$\Delta H^{\neq}$, kJ/mol	$\Delta S^{\neq}$, J/grd mol
a	1	107.6	- 3.8
b	16	73.2	- 88.1
c	144	35.9	-194.4

Dieser Effekt wurde zusammen mit den negativeren Aktivierungsentropien für b und c durch Nachbargruppenbeteiligung des π-Systems erklärt, wobei ein verbrücktes Carbeniumion diskutiert wurde [32]. Die kationische Cyclisierung von Polyenen mit trans-ständigen Doppelbindungen in 1,5-Stellung zueinander führt stereospezifisch zu polycyclischen Produkten mit all-trans-Konfiguration [36]. Auf Grund dieses Befundes und semiempirischer Berechnungen kommt Dewar zu dem Schluß, daß Carbeniumionen-Additionen an Alkene über einen π-Komplex als Zwischenstufe verlaufen [37].

B Problemstellung

Die vorangehende Diskussion zeigte, daß keine Klarheit darüber besteht, ob der aktivierte Komplex bei Carbeniumionen-Additionen an Olefine einem π-Komplex oder einem nicht verbrückten Carbeniumion ähnlich ist. Frühere Arbeiten von Mayr und Mitarbeitern haben gezeigt, daß Alkylhalogenide hoher S_N1-Reaktivität in Gegenwart von Lewis-Säure mit einer Vielzahl von Alkenen 1:1-Additionsprodukte liefern [38,39,40].



Schema 7

Dieser Reaktionstyp sollte dazu verwendet werden, folgende drei Kriterien zu untersuchen:

1. Relative Olefin-Reaktivitäten gegenüber Carbeniumionen.
2. Die Regioselektivität der Additionsreaktion.
3. Die Stereoselektivität der Additionsreaktion.

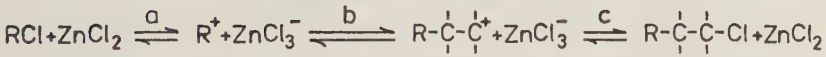
Vorarbeiten in meiner Diplomarbeit haben gezeigt, daß es prinzipiell möglich ist, relative Alkenreaktivitäten nach der Konkurrenzmethode zu studieren. Die damals vorwiegend eingesetzte NMR-Spektroskopie erwies sich jedoch zur Produktanalyse als zu ungenau, so daß nun zur Analytik die HPLC-Methode eingesetzt wurde.

C Relative Alken-Reaktivitäten

1. Relative Reaktivitäten aus Konkurrenzexperimenten

a) Irreversibilität der Additionsreaktionen

3

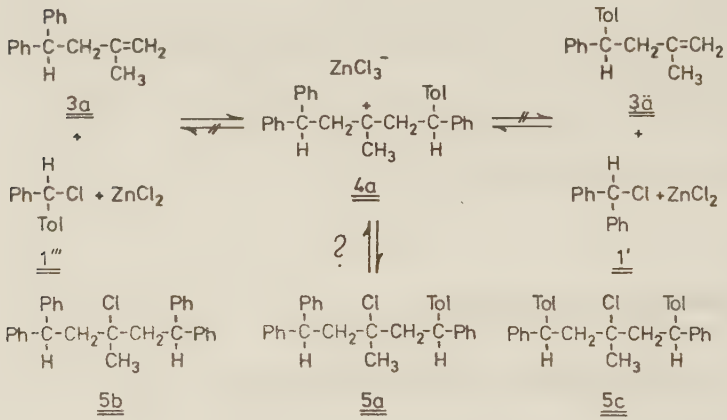


1 2 4 5

R = Ph_2CH : 1' - 5'

R = $(p\text{-}Tol)_2CH$: 1'' - 5''

Da die relativen Alken-Reaktivitäten nach der Konkurrenzmethode bestimmt werden sollten, muß sichergestellt sein, daß die Additionsreaktionen (Schritt b) irreversibel ablaufen, weil nur dann aus dem Verhältnis der Additionsprodukte Rückschlüsse auf die relativen Additionskonstanten gezogen werden können.



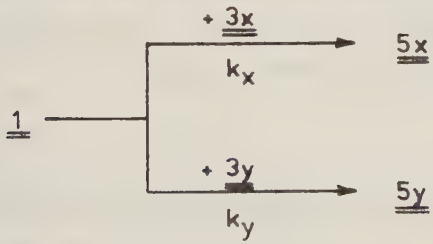
Schema 8

Setzt man das Alken 3a unter den üblichen Additionsbedingungen mit Phenyltolylmethylchlorid (1''') um, erhält man ausschließlich das Additionsprodukt 5a mit einer Tolyl- und drei Phenylgruppen. Dasselbe Additionsprodukt erhält man in gleicher Weise aus dem Alken 3ä und 1'. Wäre die Bildung von 4a aus 3ä und 1' reversibel, müßte 4a parallel zur Rückreaktion auch eine Spaltung in 3a und 1''' eingehen. Man würde ein Produktgemisch erwarten,

das außer 5a noch 5b und 5c, die Kopplungsprodukte aus 1' und 3a bzw. 1''' und 3ä enthält. Im Massenspektrum des ölig anfallenden Additionsproduktes 5a fehlten jedoch charakteristische Signale der unabhängig synthetisierten Verbindungen 5b und 5c, so daß die Spaltung von 4a ausgeschlossen werden kann. Während für die anderen Kationen des Typs 4, die im Rahmen dieser Studie auftreten, wegen ihrer ähnlichen Struktur ein entsprechendes Verhalten erwartet werden kann, muß bei Additionen stark dotierter Diarylcarbeniumionen die oben diskutierte Rückreaktion in Betracht gezogen werden [41].

b) Konkurrenzexperimente

Um die relative Reaktivität zweier Alkene zu bestimmen, wurden unterschiedlich zusammengesetzte Gemische von zwei Alkenen in Dichlormethan bei -70°C bzw. -78°C in Gegenwart von Zinkchlorid/ Ether mit einer geringen Menge an 1' bzw. 1'' versetzt. Dabei erhielt man Gemische von 1:1-Produkten, die mit Hilfe der HPLC-Methode analysiert wurden.



Schema 9

Da es im allgemeinen nicht zweckmäßig war, die Alkene in so großem Überschuß einzusetzen, daß ihr Verhältnis während der Reaktion annähernd konstant blieb, wurden die Konkurrenzkonstanten nach Gl. (1) bestimmt, in die außer

den Anfangskonzentrationen der Reaktanten nur das Verhältnis der beiden Additionsprodukte eingeht [42].

$$k_x/k_y = \log\left(1-\frac{[\underline{1}]_o R}{[\underline{3x}]_o(1+R)}\right) \Big/ \log\left(1-\frac{[\underline{1}]_o}{[\underline{3y}]_o(1+R)}\right) \qquad (1)$$

$$\text{wobei} \quad R = \frac{[\underline{5x}]}{[\underline{5y}]} \quad ;$$

Jede Konkurrenzkonstante wurde mehrfach bestimmt, wobei die relativen Alken-Konzentrationen variiert wurden. Dabei erhielt man die in Schema 11 und 12 wiedergegebenen Konkurrenzkonstanten mit durchschnittlichen Standardabweichungen von ± 4.3%. Da hierbei systematische Fehler unentdeckt bleiben, wurde in vielen Fällen die relative Reaktivität eines Olefin-Paars sowohl direkt wie auch durch Vergleich mit einem dritten Alken bestimmt. Die auf verschiedenen Wegen ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich um durchschnittlich ±6%. Die in Schema 11 und 12 angegebenen Geschwindigkeitsverhältnisse wurden logarithmiert, wobei man ein überbestimmtes lineares Gleichungssystem erhielt, das nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelöst wurde [43]. Die auf diese Weise gemittelten k_{rel}-Werte sind ebenfalls in Schema 11 und 12 angegeben.

2. Relative Reaktivität Alkyl-substituierter Alkene und Cycloalkene gegenüber Diarylcarbeniumionen

a) Reaktionsprodukte

Diphenylmethylchlorid(1') und sein Dimethylderivat 1'' eignen sich wegen

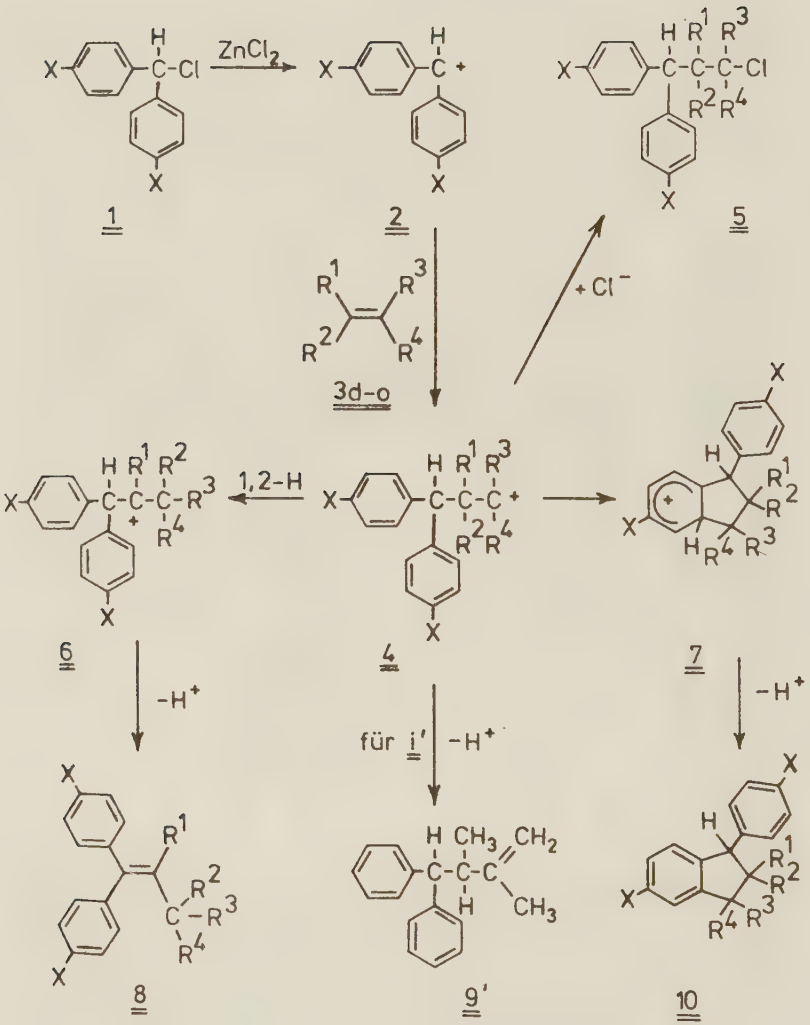
ihrer hohen Ionisationstendenz gut zur elektrophilen Alkylierung von Alkenen.

Tab. 12 Reaktionsprodukte der $ZnCl_2$-katalysierten Umsetzung der Diarylmethylchloride 1' und 1'' mit verschiedenen Alkenen.

R^1 R^3 / R^2 R^4		Produkte (% Ausbeute) mit 1'	Produkte (% Ausbeute) mit 1''
	3d	5d' (92)[a], 8d' (Spur)	5d'' (34), 8d'' (10), 10d'' (14)
	c-3e	c-5e' (41), 8e' (8) [b]	c-5e'' (61), 8e'' (6) [b]
	t-3e	t-5e' (68), 8e' (10) [b]	t-5e'' (90), 8e'' (5) [b]
	3f	5f' (97) [a]	5f'' (95)
	3g	5g' (89)	5g'' (91)
	3h	5h' (96) [c]	5h'' (91)
	3i	5i' (89) [d]	5i'' (68), 10i'' (10)
	3j	5j' (33), 10j' (60) [e]	
	3k		5k'' (87)
	3l		5l'' (82)
	3m		5m'' (87)
	3n		5n'' (84)
	3o	11' (98) [f]	11'' (98) [f]

a) Lit. 39); b) Diese Reaktionen verlaufen nicht vollständig stereospezifisch und liefern neben 8 noch weitere Produkte in geringen Mengen. Über Details wird in Kapitel D berichtet; c) Lit. 45); d) Bei höherer Konzentration an $ZnCl_2/Et_2O$ entsteht neben 3i' auch 9i' und wenig 10i'; e) Produktverhältnis von den Reaktionsbedingungen abhängig; f) Siehe Kapitel E.

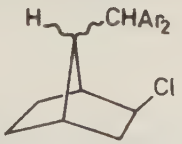
In Übereinstimmung mit früheren Voraussagen 44) bzw. Untersuchungen 38,39)



X = H: 1' - 10'; X = CH_3: 1'' - 10''.

Schema 10

liefern die Zinkchlorid/Ether-katalysierten [45] Umsetzungen von 1' und 1'' mit den Alkenen 3d - o in hohen Ausbeuten 1:1-Produkte (Tab.12), weil die Addukte als sekundäre oder tertiäre Alkylhalogenide langsamer ionisieren als die Reaktanten 1' und 1''. Die Bildung der Hauptprodukte 5 erfolgt nach Schema 10 durch Anlagerung eines Chloridions an die Kationen 4, die bei der Addition der Diarylcarbeniumionen 2 an die Alkene 3 zunächst entstehen. Bei der Reaktion mit den cis,trans- isomeren Butenen c-3e und t-3e erhält man vorwiegend in einer anti-Addition die Diastereomeren c-5e und t-5e, worüber in Kapitel D detailliert berichtet wird. Ist 4 ein sekundäres Carbeniumion (d,e), erfolgt meist in geringem Ausmaß eine 1,2-H-Verschiebung unter Bildung von 6, woraus durch Deprotonierung die 1,1-Diarylethylen-Derivate 8 hervorgehen. Sind R^1 und R^2 Methylgruppen, begünstigt der gem-Dialkyl-Effekt [46] die Cyclisierung zum Indan: 10j' entsteht als Hauptprodukt der Umsetzung von 1' mit Tetramethylethylen (3j). Im Fall des Trimethylethylen-Addukts 4i' (R^1 = CH_3, R^2 = H) ist die Cyclisierungstendenz geringer: Neben dem normalen Additionsprodukt 5i' erhält man geringe Mengen des Indans 10i' sowie eine Spur des terminalen Olefins 9'.



Ar = Ph : 11'

Ar = p-Tol : 11''

Die Umsetzung von Norbornen liefert, wie in Kapitel E beschrieben, exo-2-Chlor

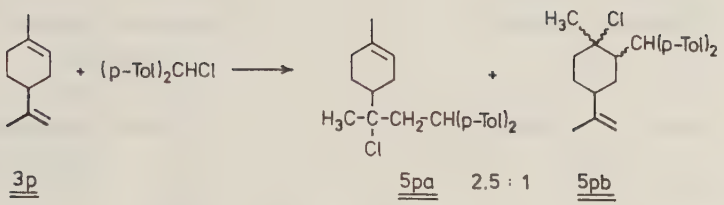
syn- und anti-7-alkylierte Norbornane, die sich unter den hier beschriebenen HPLC-Bedingungen nicht voneinander trennen und daher im folgenden als einheitliches Produkt 11' bzw. 11'' betrachtet werden.

b) Relative Reaktionsgeschwindigkeiten

In Tab. 13 werden die mit verschiedenen Katalysatoren bestimmten relativen Reaktivitäten von 2-Methyl-1-penten (3h) und Norbornen (3o) gegenüber dem Diphenylcarbeniumion verglichen. Die relativ geringen Unterschiede dieser Werte deuten an, daß eventuelle Differenzen der freien Solvatationsenthalpie verschiedener aktivierter Komplexe von der Natur des Gegenions kaum beeinflußt werden. Dadurch läßt sich eine spezifische Kation-Anion Wechselwirkung ausschließen, insbesondere daß im Übergangszustand die Ausbildung der neuen Kohlenstoff-Halogen-Bindung bereits eingesetzt hat. Es ist jedoch denkbar, daß die Konkurrenzkonstante von der Art des Anions abhängig wird, wenn bei der Addition weniger stabilisierte Carbeniumionen entstehen.

Tab. 13 Abhängigkeit der Konkurrenzkonstanten von Art und Menge der Lewis-Säure bei -78°C

1' (mmol)	3h (mmol)	3o (mmol)	Lewis-Säure (mmol)	k_{3h} / k_{3o}
0.51	1.1 -1.2	16 -20	$ZnCl_2$(1.9)/Et_2O(3.0)	21.4±0.07 (2)
0.48-0.58	0.69-0.84	8.7-27.3	BCl_3 (0.95)	18.5±0.9 (3)
0.38-0.63	0.74-0.90	9.1-27.4	$SnCl_4$ (0.85)	18.4±0.4 (3)

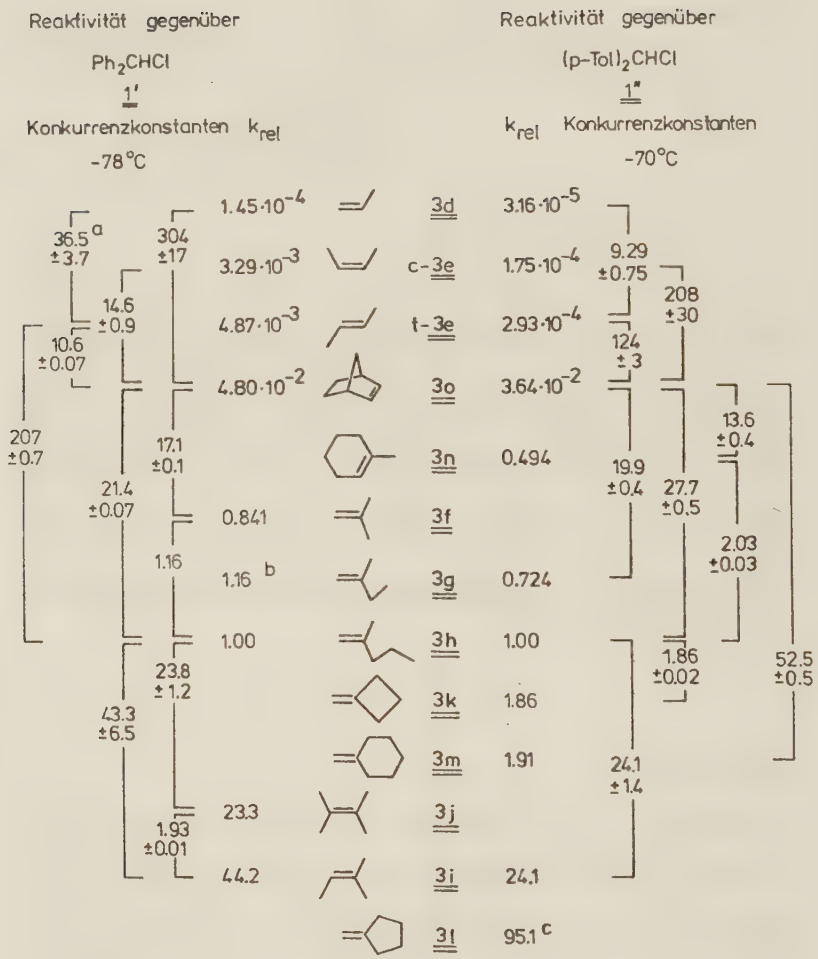


3p 5pa 2.5 : 1 5pb

Besitzt ein Molekül mehrere Mehrfachbindungen, liegt eine intramolekulare Konkurrenz-Situation vor. Limonen (3p) kann mit 1'' an der exo- oder endocyclischen Doppelbindung reagieren, wobei die Produkte 5pa und 5pb (Stereochemie unklar!) unter $ZnCl_2/Et_2O$ oder $SnCl_4$-Katalyse im Verhältnis 2.5 : 1 entstehen. Da dieses Verhältnis annähernd dem Reaktionsverhältnis 3h/3n entspricht, zeigt es sich, daß die Konkurrenzdaten in Schema 11 zur Vorhersage der Position des elektrophilen Angriffs an mehrfach ungesättigten Systemen genutzt werden können.

c) Diskussion

Schema 11 zeigt, daß die Reaktivitätsabstufung der Alkene 3d-o gegenüber den beiden Elektrophilen 2' und 2'' ähnlich ist. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die 1,1-dialkylierten Alkene 3f, g, h nur wenig in ihrer Reaktivität gegenüber Diarylcarbeniumionen. Sie sind etwa 10^4 mal reaktiver als Propen (3d), einem $\Delta\Delta G^{\neq}$-Wert von 3.5 - 4.2 kcal/mol (-70°C) entsprechend.



a, -70°C ; b, aus $k_{3g}/k_{t\text{-}3g} = 0.606$; c, aus $k_{3l}/k_{3cc} = 17.1$.

Schema 11

	3d	3f	3g	3h
$k_{rel}(Ph_2\overset{+}{C}H = \underline{\underline{2'}})$	1.0	5800	8000	6900
$k_{rel}(Tol_2\overset{+}{C}H = \underline{\underline{2''}})$	1.0	–	22910	31650

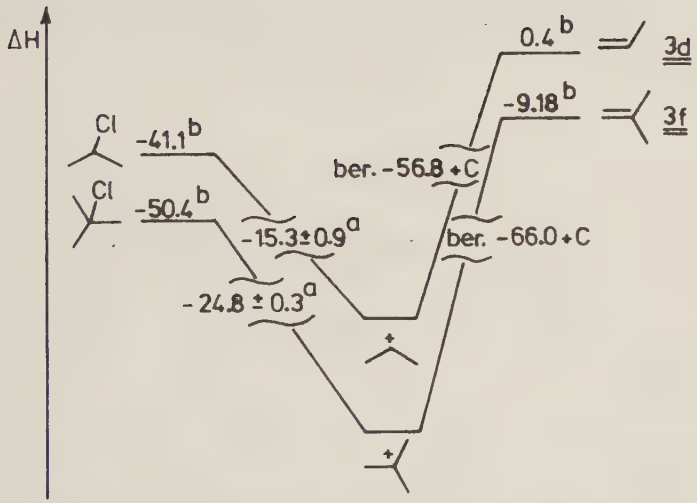


Abb. 1 Abschätzung der relativen Reaktionsenthalpie der Protonierung von Isobuten und Propen in SO_2ClF (kcal/mol). a) ΔH der Reaktion R-Cl + SbF_5 → R^+ in SO_2ClF: Lit. [47,48]; b) $\Delta H_f^\oplus$ (fl.): Lit. [49].

Arnett berichtete, daß die Ionisation von Isopropylchlorid [→ $(CH_3)_2CH^+$] mit Antimonpentafluorid in SO_2ClF um 9.5 kcal/mol weniger exotherm ist als die Ionisation von tert-Butylchlorid [47,48]. Daraus läßt sich in Kombination mit den Bildungswärmen [49] von Isopropylchlorid, tert-Butylchlorid, Propen und Isobuten abschätzen, daß die Bildung eines tertiären Carbeniumions aus Isobuten in SO_2ClF um 9.2 kcal/mol stärker exotherm sein sollte als die Bildung eines sekundären Carbeniumions aus Propen (Abb. 1). Nach der gleichen Methode ermittelt man aus den Ionisationswärmen in Dichlormethan [47], daß sich in diesem Lösungsmittel der Unterschied dieser relativen Protonierungswärmen auf 7.3 kcal/mol verkleinert. Unter der Annahme konstanter Entropie-Unterschiede ergibt sich daraus, daß im Übergangszustand der hier untersuchten Additionsreaktionen die unterschiedliche Stabilisierung der entstehenden Carbeniumionen zu etwa 50% ausgeprägt ist.

	3h	3k	3l	3m
$k_{rel}(Tol_2\overset{+}{C}H=\underline{2}")$	1.0	1.86	95.1	1.91

Methylencyclobutan (3k) und Methylencyclohexan (3m) unterscheiden sich in ihrer Reaktivität nur wenig von 2-Methyl-1-penten (3h). Dieser Befund ist nicht überraschend, da es sich jeweils um 1,1-dialkylsubstituierte Alkene handelt. Außerdem sollten Ringspannungseffekte keine Rolle spielen, da die

Hybridisierung der Ringkohlenstoffe beim elektrophilen Angriff nicht verändert wird. Obwohl diese Argumente in gleicher Weise auch für Methylencyclopentan (31) gelten, ist dieses Olefin deutlich reaktiver.

Die ungewöhnlich rasche Bildung von Cyclopentylkationen wurde wiederholt beim Vergleich der Solvolysegeschwindigkeiten von Cyclopentyl-Derivaten mit Cyclohexyl und entsprechenden acyclischen Verbindungen beobachtet (Tab. 14) und durch den Wegfall ekliptischer Wechselwirkungen bei der Heterolyse des Fünfring-Derivats erklärt [50].

Tab. 14 Vergleich der Solvolysegeschwindigkeiten von Isopropyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexyl-Derivaten [50].

R	X	Reaktionsbedingungen	$(CH_3)_2C(R)X$		
CH_3	Cl	80% Ethanol, 25°C	1.00	44	0.35
H	Cl	50% Ethanol, 95°C	1.00	5.2	0.36
H	OTs	Essigsäure, 50°C	1.00	18	0.88

Diese Deutung ist jedoch fragwürdig, da Arnett annähernd gleiche Ionisationswärmen für 1-Chlor-1-methylcyclopentan, 1-Chlor-1-methylcyclohexan und 2-Chlor-2-methyl-butan fand [48], obwohl diese Daten ebenfalls den Abbau an Spannung beim Fünfring wiedergeben müßten.

Aus Arnetts Ionisationswärmen lassen sich nach Abb. 2 relative Protonierungs-

wärmen für 31 und 3m abschätzen, die im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch sind. Aus den experimentell bestimmten Protonenaffinitäten von Methylcyclopenten und Methylcyclohexen [51] lassen sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Grundzustandsenergien [52] für 31 und 3m gleiche Protonenaffinitäten ableiten.

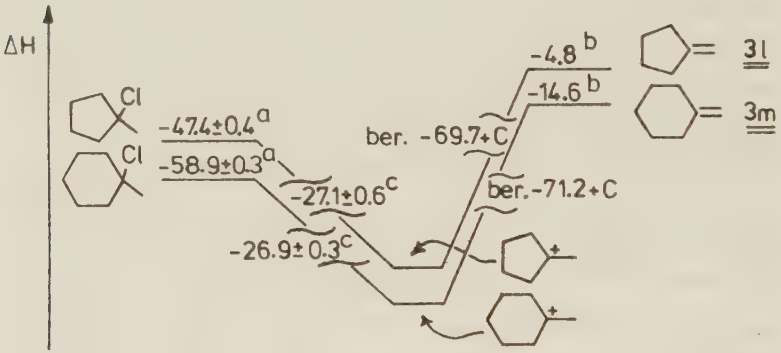


Abb. 2 Abschätzung der relativen Reaktionsenthalpie der Protonierung von Methylencyclopentan (31) und Methylencyclohexan (3m) in SO_2ClF (kcal/mol).

a) ΔH_f° (fl.): Lit. [48]; b) ΔH_f° (fl.): Lit. [49]; c) ΔH der Reaktion R-Cl + SbF_5 $\longrightarrow$ R^+ in SO_2ClF: Lit. [48].

Damit übereinstimmend wurden für die Protonierung von Cyclopentanon (-17.6 kcal/mol) und Cyclohexanon (-18.2 kcal/mol) in Fluorsulfonsäure nahezu gleiche Reaktionswärmen gefunden [53]. Schließlich läßt sich auch in den ^{13}C-NMR-Spektren 1-Aryl-substituierter Cyclopentyl- und Cyclohexyl-Derivate durch das "tool of increasing electron demand" kein Hinweis auf eine unterschiedliche Stabilisierung der positiven Ladung in Fünf- und Sechsring finden [54].

Dennoch wird Methylencyclopentan (3l) 50 mal rascher als 3m durch 2'' angegriffen und auch bei den elektrophilen Additionen von ISCN (k_{3l} : k_{3m} = 2.1), 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$-SCl (3.1) und NOCl (5.3) [11] sowie von Dichlorcarben (2.4) [55] erweist sich 3l reaktiver als 3m. Da auch die Ionisationspotentiale dieser beiden Alkene kein eindeutiges Indiz für die höhere Reaktivität von 3l ergeben (3l: 9.15 eV, 3m: 9.13 eV) [56], müssen wir den Grund für diesen kinetischen Effekt ebenso offen lassen wie die Ursache für die rasche Solvolyse der Cyclopentyl-Derivate.

	3d	t-3e	3f	3i	3j
k_{rel} ($Ph_2\overset{+}{C}H$=2')	1.00	33.6	1.00	52.6	27.7
IP (eV) [57]	9.74	9.12	9.24	8.68	8.27

trans-Buten reagiert mit Diarylmethylkationen um etwa eine Zehnerpotenz rascher als Propen. Vernachlässigt man die unterschiedliche Zahl an gauche Wechselwirkungen in den Additionsprodukten an Propen und trans-Buten, läßt sich aus Abb. 3 entnehmen, daß die elektrophile Addition an Propen um etwa 3 kcal/mol stärker exotherm sein sollte als die entsprechende Reaktion mit trans-Buten, woraus man die umgekehrte Reaktivitätsabstufung ableiten würde.

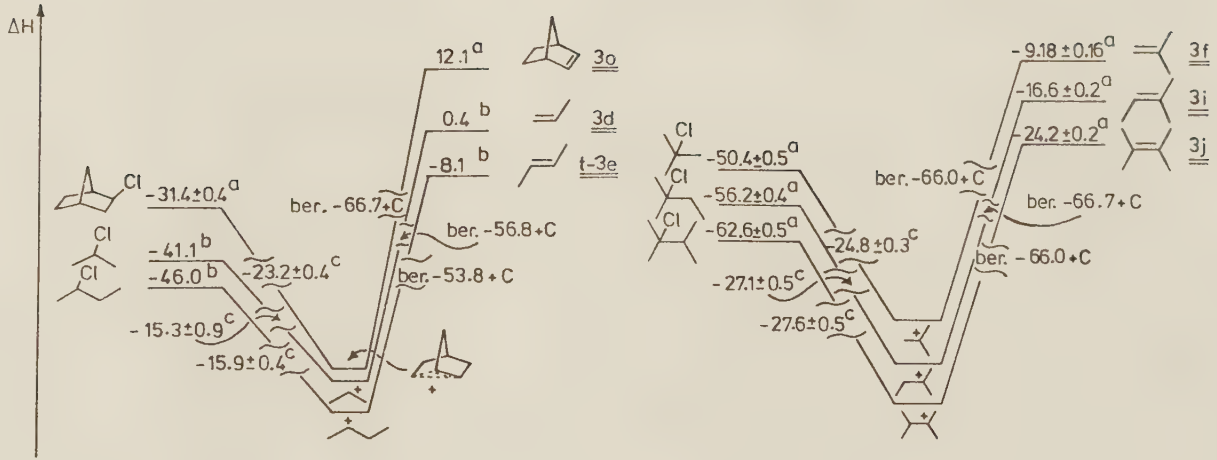


Abb. 3 Einfluß von β-Methyl-Substituenten (kcal/mol) auf die relativen Protonierungswärmen von Alkenen in SO_2ClF. a) ΔH_f° (fl.): Lit. [48]; b) ΔH_f° (fl.): Lit. [49]; c) ΔH der Reaktion RCl + SbF_5 → R^+ in SO_2ClF: Lit. [48].

Die Einführung einer β-Methylgruppe in Isobuten (3f → 3i) bewirkt eine noch deutlichere Reaktivitätssteigerung während die zweite β-Methylgruppe (→ 3j) eine geringfügige Verlangsamung verursacht. Abb. 3 zeigt, daß Protonenanlagerungen an diese drei Alkene zu vergleichbaren Wärmetönungen führen. Wir nehmen daher an, daß die Anhebung des HOMO für den Reaktivitätsanstieg von 3d → t-3e und 3f → 3i verantwortlich ist. Die gleichzeitig erhöhte sterische Repulsion wird dadurch überkompensiert. Erst bei der Einführung der zweiten β-Methylgruppe (→ 3j) wirkt sich die sterische Reaktionsverzögerung etwas stärker aus als die elektronische Beschleunigung.

Aufgrund der besonderen Stabilisierung des Norbornylkations und der gespannten Doppelbindung im Norbornen ergibt sich für 3o nach Abb. 3 eine relative Protonierungswärme, die der von 1,1-dialkylierten Alkenen entspricht. Die Geschwindigkeit der Carbeniumionen-Additionen an Norbornen wie auch die der entsprechenden Protonierung [29], die zwischen der von 1,2- und 1,1-dialkylierten Ethylenen liegt, ist daher geringer als aufgrund der thermodynamischen Überlegungen erwartet. Die viel diskutierte ungewöhnlich hohe Reaktivität von Norbornen, die bei Cycloadditionen [58] und auch bei Additionen einiger Elektrophile beobachtet wird, könnte auf Reaktionen mit cyclischem Übergangszustand beschränkt sein.

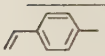
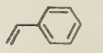
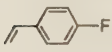
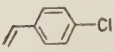
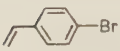
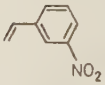
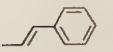
3. Relative Reaktivität konjugierter Alkene gegenüber Diarylcarbeniumionen

a) Reaktionsprodukte

In gleicher Weise, wie früher für die Umsetzung von Styrol (3s) mit Diphenyl-

methylchlorid (1') beschrieben [39], ließen sich die Styrole 3s - w unter Zinkchlorid-Katalyse mit 1'' glatt zu den 1:1-Produkten 5s'' - w'' vereinigen.

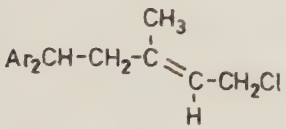
Tab. 15 Zinkchlorid/Ether-katalysierte Umsetzungen der Diarylmethylchloride 1' und 1'' mit konjugierten Alkenen

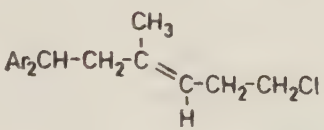
Alken		Produkte (% Ausbeute) mit 1'	Produkte (% Ausbeute) mit 1''
	3r		5r'' (80)
	3s	5s' (88) a)	5s'' (84)
	3t		5t'' (77)
	3u		5u'' (95)
	3v		5v'' (87)
	3w		5w'' (89)
	t-3q	t-5q' (60), c-5q' (1) b)	t-5q'' (89), c-5q''(<0.5) b)
	c-3q	c-5q' (67), c-5q'(21) b)	t-5q'' (49), c-5q'' (24) b)
	3z	12' (82)a)	12'' (76)
	3aa		keine Reaktion
	3bb		13'' (≈ 90) c)

a) Lit. 39; b) Kapitel D; c) Rohausbeute; d) Lit. 45.

Wegen der hohen Ionisationstendenz von 5r'' und der daraus resultierenden großen Reaktivität gegenüber Alkenen mußte zu seiner Herstellung 3r zu einer Mischung aus 1'' und $ZnCl_2$/Ether getropft werden. Die rasche Folgereaktion von 5r'' mit 3r verhindert den Einsatz von 3r bei Reaktivitätsstudien nach der hier verwendeten Konkurrenzmethode.

Wie in Kapitel D detailliert beschrieben wird, reagiert trans-Phenylpropen (t-3q) mit 1' und 1'' mit hoher anti-Stereoselektivität unter Bildung der Addukte t-5q' und t-5q''. Das cis-Isomere c-3q liefert dagegen unter diesen Bedingungen Gemische diastereomerer Additionsprodukte. Während Isopren (3z) mit 1' [39] und 1'' glatt zu den 1,4-Additionsprodukten 12' und 12'' reagiert, setzt sich die entsprechende Acetylenverbindung 3aa innerhalb von 5 Wochen bei -78°C nicht mit 1'' um. Der Additionsversuch bei Raumtemperatur führte zur Zersetzung von 3aa.





Ar= Ph : 12' 13'

Ar=p-Tol : 12'' 13''

Beim elektrophilen Angriff auf das Cyclopropylpropen 3bb entsteht zunächst ein Cyclopropylcarbinyl-Kation, das die übliche Homoallyl-Umlagerung [59] eingeht, so daß schließlich 13'' entsteht. Die HPLC-Analyse zeigt die

Entstehung zweier weiterer Produkte in geringer Menge (< 10%) an, die nicht identifiziert worden sind.

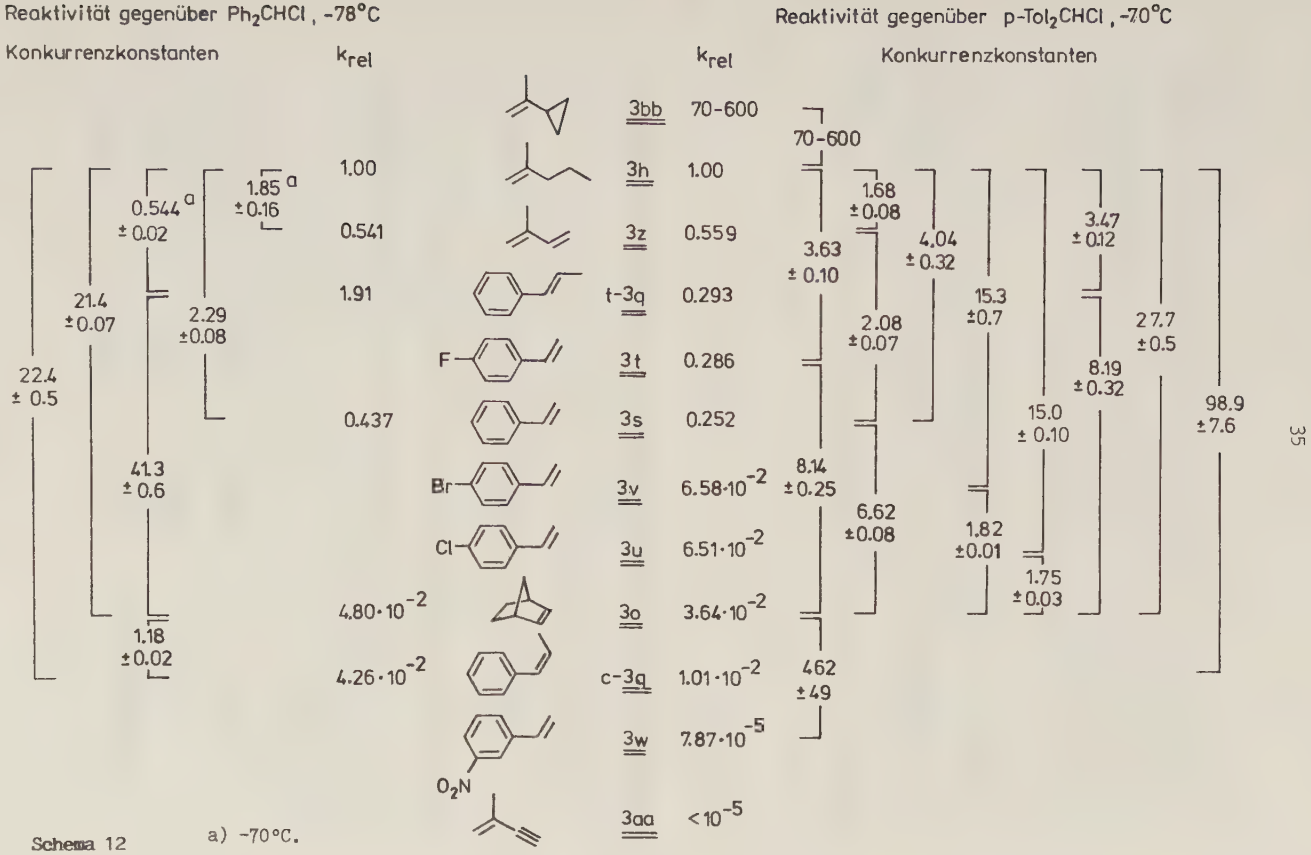
b) Relative Reaktionsgeschwindigkeiten

Die im Schema 12 wiedergegebenen Konkurrenzkonstanten wurden wie in Kapitel C. 1. b beschrieben bei unterschiedlichen relativen Alken-Konzentrationen bestimmt. Im allgemeinen war die Konkurrenzkonstante von der Alken-Zusammensetzung unabhängig und die Standardabweichungen betragen durchschnittlich 4%.

Tab. 16 Abhängigkeit der Konkurrenzkonstanten von Art und Menge der Lewis-Säure bei -78°C

1' (mmol)	3h (mmol)	3s (mmol)	Lewis-Säure (mmol)		k_{3h} / k_{3s}
2.00	3.90	4.94	$ZnCl_2$	0.38	2.17
2.01	3.98	4.95		1.9	2.33
0.513	1.16	2.50	BCl_3	0.68	3.03
0.493	1.06	2.39		1.4	3.08
0.493	1.07	2.48		6.8	3.55
0.528	1.07	2.58	$SnCl_4$	0.085	3.47
0.548	1.05	2.42		0.30	3.58
0.538	1.14	2.54		0.43	3.38
0.503	1.14	2.53		2.1	3.47

Beim Vergleich von 2-Cyclopropyl-propen mit 2-Methyl-1-penten nahm die



Schema 12

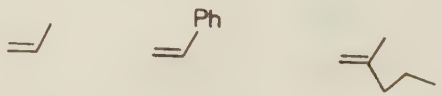
a) -70°C.

Konkurrenzkonstante 3bb/3h jedoch mit steigender relativer 3bb-Konzentration ab, und das im Schema 12 angegebene Geschwindigkeitsverhältnis ist nur als ungefährer Anhaltspunkt aufzufassen. Die Ursache für das abweichende Verhalten von 3bb, das auch bei anderen hochreaktiven Alkenen beobachtet wird, ist noch nicht bekannt (Ionenpaar-Effekte?).

Im Gegensatz zum Geschwindigkeitsverhältnis 3h/3o wird die Konkurrenzkonstante 3h/3s von der Art der Lewis-Säure etwas beeinflußt. Die in Tab. 16 gezeigten Unterschiede sind jedoch klein genug, daß die Vernachlässigung der Anionen im Rahmen der folgenden Diskussion gerechtfertigt erscheint.

c) Diskussion

Vergleich von Aryl- und Alkyl-Effekten. Styrol ist gegenüber dem Ditolylcarbeniumion 10^4 mal reaktiver als Propen und um den Faktor 4 weniger reaktiv als das 1,1-dialkylierte Ethylen 3h. Mit diesem Befund in Einklang ist der r_1-Wert (das heißt die relative Reaktivität von Isobuten und Styrol gegenüber ~~CH - $C^+(CH_3)_2$) von 4.48, der für die $TiCl_4$ initiierte Copolymerisation von Isobuten und Styrol in Dichlormethan bei -20°C bestimmt wurde [60]. In anderen Reaktionssystemen wurden für dieses Monomer-Paar jedoch deutlich von diesem Wert abweichende Copolymerisationsparameter gefunden [60].



	3d	3s	3h
$k_{rel}(Tol_2CH^+, -70°C)$	1.00	$7.98 \cdot 10^3$	$3.17 \cdot 10^4$

Die Solvolyse von tert-Butylchlorid (k_1 = 9 · 10^{-6} s^{-1}) [61] und α-Phenylethylchlorid (k_1 = 10^{-5} s^{-1}) [62] in 80% wäßrigem Ethanol ergab nahezu identische Geschwindigkeitskonstanten. Es wurde daher gefolgert, daß eine Phenylgruppe einen ähnlichen Stabilisierungseffekt auf Carbeniumionen ausübt wie zwei Methylgruppen [63]. Aus den nahezu identischen Hydrierwärmen von Styrol und Isobuten [49] kann man auf die gleiche Stabilisierung der beiden Doppelbindungssysteme schließen, so daß die ähnliche Reaktivität von 3s und 3h gegenüber 2' und 2'' die Thermodynamik der Addition des Elektrophils widerspiegelt.

Tab. 17 Relative Reaktivität von Styrol (= 1.00) und Isobuten gegenüber verschiedenen Elektrophilen.

	$k_{\text{Isobuten}}/k_{\text{Styrol}}$			$k_{\text{Isobuten}}/k_{\text{Styrol}}$	
Br_2	24.3	[64]	NOCl	10.9	[11]
ISCN	11.6	[11]	$Hg(OAc)_2$	171	a,[66]
$2.4(NO_2)_2C_6H_3SCl$	5.12	[11]	H_3O^+	$1.14 \cdot 10^3$	[67]
PhSeCl	135	[65]			

a) 2-Methyl-1-penten (3h)

Tab. 17 zeigt, daß bei anderen elektrophilen Additionen der Reaktivitätsunterschied zwischen Styrol und Isobuten stets größer ist. Besonders ausgeprägt ist der Reaktivitätsvorzug des Isobutens bei den Säure-katalysierten Hydratisierungen.

Tab. 18 Hammett'sche Reaktionskonstanten ρ bzw. ρ^+ und Korrelationskoeffizienten r verschiedener elektrophiler Additionen an kernsubstituierte Styrole.

Elektrophil	ρ	r	n	ρ^+	r	n	Lit.
Gasphasenbasizitäten der Styrole, 50°C	-22.9	0.943	6	-10.94	0.997	6	69
H_3O^+ / $HClO_4$, 25°C	- 4.77	0.963	5	- 3.58	0.9991	5	27
CF_3CO_2H / CCl_4 = 1/4, 25°C	- 6.62	0.978	5	- 5.39	0.996	5	70
CF_3CO_2H, 25°C	- 6.99	0.987	8	- 4.82	0.996	8	70
Br_2, CH_3CO_2H, 0.1M LiBr, 25°C	- 2.85	0.987	8	- 4.21	0.998	8	22
NOCl / $CHCl_3$, 30°C	- 3.84	0.972	4	- 2.08	0.985	4	11
ISCN / CH_3CO_2H, 30°C	- 3.69	0.950	9	- 2.59	0.937	9	11
2,4-$(NO_2)_2C_6H_3SCl$ / CH_3CO_2H, 30°	- 2.33	0.992	9	- 2.03	0.978	9	11
~~$^+$CH-Ph bei $SnCl_4$ katal. Copolymerisationen von Styrolen, CCl_4, 0°C	- 2.92	0.953	7	- 2.16	0.968	7	a)
Tol_2CHCl / $ZnCl_2$-Et_2O / CH_2Cl_2, -70°C	- 5.22	0.984	5	- 4.99	0.993	5	diese Arbeit

a) berechnet nach Lit. [71].

Hammett-Beziehungen sind eine vielfach verwendete Sonde, um Informationen über die Ladungsverteilung in aktivierten Komplexen zu erhalten [68]. Häufig ergeben elektrophile Additionen mit substituierten Styrolen jedoch weder mit σ- noch mit σ^+-Konstanten Beziehungen mit hoher Korrelationsgüte, und es ist nicht immer eindeutig, welcher Verknüpfung der Vorzug gegeben werden soll (Tab. 18). In Tab. 18 stellen die Arylsulfenylierungen, die über einen cyclischen Übergangszustand verlaufen (ρ = -2.33) und die Hydratisierungen in Trifluoressigsäure (ρ^+ = -5.39) Extremwerte bezüglich der Reaktionskonstante dar.

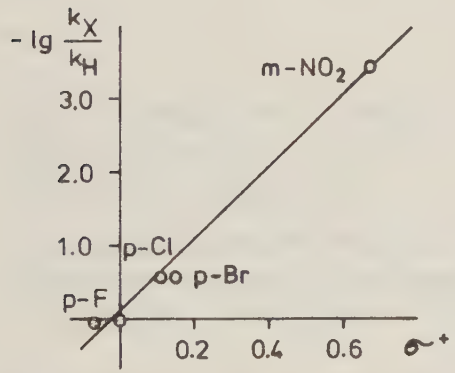
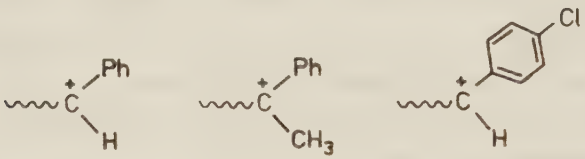


Abb. 4 Hammett-Diagramm für die Addition des Di(p-tolyl)-Carbeniumions an Ring-substituierte Styrole bei -70°C.

Aus Abb. 4 ermittelt man für Ditolylcarbeniumionen-Additionen einen der am stärksten negativen ρ^+-Werte dieser Reihe, woraus auf eine im Übergangszustand stark ausgeprägte positive Ladung am Benzylkohlenstoff geschlossen werden

kann. Im Licht dieser Ergebnisse unverständlich sind die aus Copolymerisationsexperimenten abgeleiteten relativen Reaktivitäten p-substituierter Styrole gegenüber Carbeniumionen des Typs 14 - 16, aus denen sich ρ^+-Werte von nur -1.18 bis -2.16 ableiten lassen [71].



14 15 16

β-Methyl-Effekte. Während die Einführung von β-Methylgruppen in Propen und Isobuten eine deutliche Steigerung der Reaktivität gegenüber zur Verbrückung neigenden Elektrophilen verursacht, ist der entsprechende β-Methyl-Effekt bei Styrolen relativ gering: Eine trans-Methylgruppe verdoppelt, eine cis-Methylgruppe halbiert die Reaktivität gegenüber Brom und p-Chlorphenylsulfenylchlorid (Tab. 19). Eine weniger symmetrische Verbrückung bei den Styrolen dürfte die Ursache sein.

Die Addition von Protonen wird durch cis- und trans-Methylgruppen verlangsamt, was von Modena auch für die Addition des Benzhydrylkations (2') an t-3g und c-3g bei 40°C beobachtet wurde [34]. Im Gegensatz dazu finden wir, daß das cis-Isomere c-3g gegenüber 2' bei -78°C weniger reaktiv, das trans-Isomere t-3g aber reaktiver ist als Styrol (3s). Die Diskrepanz wird vermutlich durch die unterschiedliche Temperatur verursacht.

Tab. 19 Einfluß von β-Methylgruppen auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Styrolen mit verschiedenen Elektrophilen

	3s	t-3q	c-3q	Lit.
Br_2, CH_3OH, 25°C	1.00	2.11	0.518	64
p-Cl-C_6H_4-SCl, $(Cl_2CH)_2$, 25°C	1.00	1.90	0.694	72
$H_3O^+(H_2SO_4)$, 25°C	1.00	0.344	0.033	30, 73
CF_3CO_2H 25°C	1.00	0.045	0.049	70
Ph_2CHCl, $ZnCl_2$, CH_2Cl_2, 40°C	1.00	0.104	0.0136	34
Ph_2CHCl, $ZnCl_2/Et_2O$, CH_2Cl_2, -78°C	1.00	4.37	0.098	diese Arbeit
Tol_2CHCl, $ZnCl_2/Et_2O$, CH_2Cl_2, -70°C	1.00	1.16	0.040	diese Arbeit

Wie bei den alkylierten Alkenen findet man auch bei Styrolen, daß Methylgruppen am angegriffenen Alken-Kohlenstoff die Addition von Carbeniumionen stärker fördern (bzw. weniger hindern) als die Addition von Protonen. Der Befund, daß das Reaktivitätsverhältnis t-3q/3s bzw. c-3q/3s gegenüber dem reaktiveren Carbeniumion 2' größer ist als gegenüber 2'', steht in Einklang mit den β-Methyl-Effekten bei alkylierten Ethylenen.

Generell zeigt es sich, daß cis-β-Methylstyrol gegenüber Elektrophilen weniger reaktiv ist als das trans-Isomere. Der Vorzug der trans-Verbindung ist gegenüber zur Verbrückung neigenden Elektrophilen (Br_2, ArSCl) weniger stark ausgeprägt als gegenüber Protonen und Carbeniumionen, wenn man die Trifluoressigsäure-Addition ausnimmt. Es ist anzunehmen, daß die sterische Resonanzhinderung der cis-Verbindung vor allem in den nicht verbrückten Übergangszuständen zum Tragen kommt.

2-substituierte Propene. Bei der Addition eines Diarylmethylkations an die Propen-Derivate 3h, z, bb, aa erhält man Carbeniumionen, die sich durch die Art eines α-Substituenten (Propyl, Vinyl, Cyclopropyl, Ethinyl) unterscheiden. Die Protonenaffinitäten von 3h, z, bb, aa sind entweder bekannt (3z, 3bb) oder lassen sich aus den Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe und der Carbeniumionen unter Zugrundelegung von ΔH_f° (H^+) = 367.2 kcal/mol [51] berechnen. Die daraus folgende Sequenz 3bb > 3z ≈ 3h > 3aa spiegelt sich in der Geschwindigkeit der Carbeniumionen-Additionen an diese vier Doppelbindungssysteme wider. 2-Cyclopropylpropen (3bb) reagiert um etwa 2 Zehnerpotenzen rascher als 3h und 3z während 3aa nicht mit 1'' zur Reaktion gebracht werden konnte. Da Propen glatt mit 1'' reagiert, verringert der Ersatz von Wasserstoff durch eine Ethinylgruppe die Reaktivität gegenüber Carbeniumionen, womit der positive σ^+-Wert der Ethinylgruppe (+0.179) [74] in Einklang steht.

	3h	3z	3bb	3aa
k_{rel} (H_3O^+, 25°C)	1.00 [a,b]	$8.60 \cdot 10^{-2}$ [c]	$5.39 \cdot 10^{2}$ [b]	
k_{rel} ($(p\text{-Tol})_2CHCl$, -70°C)	1.00	0.559	70-600	$< 10^{-5}$
Protonenaffinität (kcal/mol)	200.2 [d]	200.4 [e]	209.3 [e]	193.0 [f]

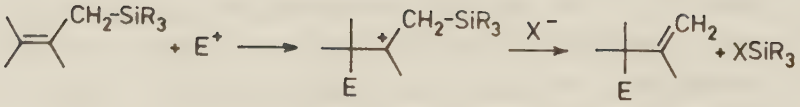
a) Isobuten, b) Lit.[75], c) Lit.[67], d) ΔH_f° (3h) = -14.2 [49], ΔH_f° ($C_3H_7\text{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2$) = 152.8 [51], e) Lit.[51], f) ΔH_f° (3aa) = 61.1 berechnet nach Lit.[76]; ΔH_f° ($HC{\equiv}C\text{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2$) = 235.3 [77].

Während die Cyclopropylgruppe als effizienter Stabilisator von positiver Ladung [78] Protonierungen und Carbeniumionen-Additionen in ähnlichem Ausmaß beschleunigt, verringert der Ersatz der Propylgruppe durch eine Vinylgruppe (3h —> 3z) die Protonierungsgeschwindigkeit, während die Additionsgeschwindigkeit von Carbeniumionen fast unverändert bleibt. Den delokalisierten π-Systemen Isopren (3z) und Styrol (3s) ist somit gemeinsam, daß sie gegenüber Carbeniumionen die aufgrund der thermodynamischen Stabilität der Zwischenstufe erwartete Reaktivität zeigen, während sie gegenüber Protonen eine ungewöhnlich geringe Reaktionsbereitschaft aufweisen.

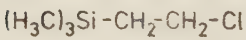
Der hier bestimmte geringe Reaktivitätsunterschied zwischen Isobuten und Isopren gegenüber dem Benzhydrylkation bei -78°C (0.643) entspricht dem Reaktivitätsverhältnis dieser beiden Olefine, das Dorfman durch direkte Verfolgung der Additionsgeschwindigkeit radiolytisch erzeugter Benzhydrylkationen bei 24°C gefunden hat (0.747) [32].

4. Relative Reaktivität von Allylsilanen gegenüber Diarylcarbeniumionen

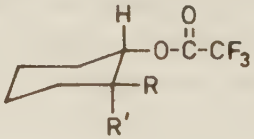
Allylsilane werden in der organischen Synthese häufig als Allyl-Anion Äquivalente eingesetzt. Sie werden von Elektrophilen unter milden Reaktionsbedingungen regioselektiv in γ-Position angegriffen, wobei als Zwischenstufen β-Silylcarbeniumionen gebildet werden [78-81]. Die gute Stabilisierung von Carbeniumionen durch β-Trimethylsilylgruppen wurde für die solvolytische Erzeugung von Phenyl-Kationen genutzt [82].



Sommer und Baughman berichteten, daß 1-Chlor-2(trimethylsilyl)-ethan (17) in 80% wäßr. Ethanol 6.6 mal rascher solvolysiert als tert-Butylchlorid [83]. Eine β-Trimethylsilyl-Gruppe erhöht demnach die Solvolysegeschwindigkeit stärker als zwei α-Methyl-Gruppen, woraus auf eine Nachbargruppenbeteiligung bei der Solvolyse von 17 geschlossen wurde [84,85].



17



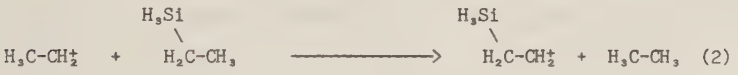
18

Lambert und Finzel konnten jedoch zeigen, daß cis- und trans-Trimethylsilylgruppen die Solvolysegeschwindigkeit der Cyclohexyltrifluoracetate 18 erhöhen, obwohl nur im trans-Isomeren die C-Si-Bindung antiperiplanar zur Abgangsgruppe steht [86].

Tab. 20 Relative Solvolysegeschwindigkeiten 2-substituierter Cyclohexyltrifluoracetate (18) in 97% Trifluorethanol bei 25°C 86).

	R	R'	k_{rel}
18a	H	H	1.00
18b	H	$(CH_3)_3Si$	$3.35 \cdot 10^4$
18c	$(CH_3)_3Si$	H	$2.47 \cdot 10^6$

Ab initio MO-Rechnungen zeigen, daß das Ethylkation durch eine β-Silylgruppe überwiegend auf Grund hyperkonjugativer Wechselwirkung um 38 kcal/mol stabilisiert wird 87).

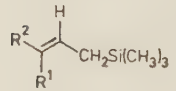


a) Reaktionsprodukte

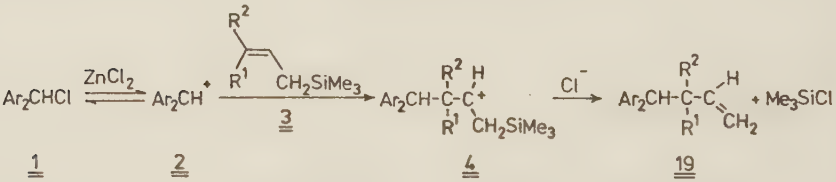
Diphenylmethylchlorid (1') und sein Dimethylderivat 1'' ergeben mit den Allyltrimethylsilanen 3cc und 3dd in Gegenwart von Zinkchlorid/Ether in guten Ausbeuten die unter Allyl-Umlagerung gebildeten Substitutionsprodukte 19 (Tab. 21).

Die Addition der Diarylcarbeniumionen 2 an die Olefine 3 führt zu den Trimethylsilylmethyl substituierten Carbeniumionen 4, welche nach nucleophilem Angriff des Gegenions am Silicium die Substitutionsprodukte 19 ergeben (Schema 13).

Tab. 21 Reaktionsprodukte der $ZnCl_2$-katalysierten Umsetzung der Diarylmethylchloride 1' und 1'' mit Allyltrimethylsilanen.

			Produkte (% Ausbeute)	Produkte (% Ausbeute)
	R^1	R^2	mit 1'	mit 1''
3cc	H	H	19cc' (85)	19cc'' (94)
3dd	Me	Me	19dd' (90)	19dd'' (89)

Die bei der Reaktion der Allyltrimethylsilane 3cc und 3dd mit 1 entstehenden monoalkylierten Alkene 19cc und 19dd sind erheblich weniger reaktiv als 3cc und 3dd, so daß keine Bildung von 2:1-Produkten erfolgt.



Schema 13

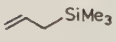
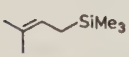
b) Relative Reaktionsgeschwindigkeiten

Die in Tab. 22 wiedergegebenen Konkurrenzkonstanten wurden nach der in Kap. C 1b) beschriebenen Methode bei unterschiedlichen relativen Alken-Kon-

zentrationen bestimmt. Eine Variation des Olefinverhältnisses um den Faktor 3-6 hat auf die Konkurrenzkonstanten der beiden Allyltrimethylsilane 3cc und 3dd keinen Einfluß.

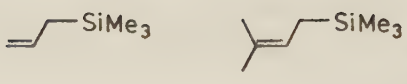
Die Diarylcarbeniumionen 2' und 2'' sind gegenüber den Allyltrimethylsilanen 3cc und 3dd etwa gleich selektiv, so daß die Diskussion auf ein System (2') beschränkt werden kann.

Tab. 22 Relative Alken-Reaktivitäten gegenüber 2' und 2'' bei -70°C.

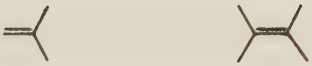
	Olefin	k_{rel} (Ph_2CH^+ = 2')	k_{rel} (p-Tol_2CH^+ = 2'')
	3h	1.00	1.00
	3cc	4.45 ± 0.12	5.56 ± 0.16
	3dd	89.9 ± 1.3	81.7 ± 2.1

c) Diskussion

Die Einführung von zwei Methylgruppen in Allyltrimethylsilan (3cc ⟶ 3dd) bewirkt eine 20fache Reaktivitätssteigerung gegenüber 2'. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man auch bei Alkenen: 2,3-Dimethyl-2-buten (3j) ist gegenüber 2' 27 mal reaktiver als Isobuten (3f). Die elektronische Beschleunigung infolge Anhebung des HOMO überkompensiert in beiden Fällen die erhöhte sterische Repulsion.

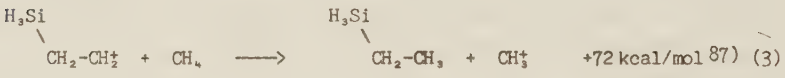


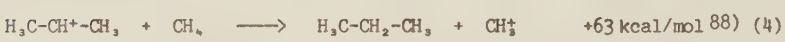
k_{rel} 1 20



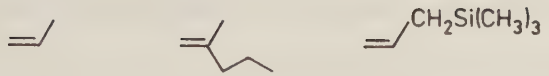
k_{rel} 1 27

Der Vergleich von 3h mit 3cc zeigt, daß eine β-Trimethylsilyl-Gruppe die Reaktivität gegenüber 2' stärker erhöht als eine α-Methyl-Gruppe. Die aus ab initio MO-Rechnungen (MP3/6-31G*) erhaltenen Carbeniumionen-Stabilitäten stimmen mit diesem Befund überein.





Der Effekt einer β-Trimethylsilyl-Gruppe kann aus dem Geschwindigkeitsverhältnis Allyltrimethylsilan (3cc)/Propen (3d) abgeleitet werden. Der Ersatz eines Allylwasserstoffs in Propen durch eine Trimethylsilyl-Gruppe erhöht die Reaktivität gegenüber 2' um den Faktor 30700, einem $\Delta\Delta G^{\neq}$-Wert von 4.2 kcal/mol bei -70°C entsprechend. Auf den Übergangszustand der Additionsreaktion wirkt sich die unterschiedliche Stabilisierung der entstehenden Carbeniumionen daher nur zu einem kleinen Teil aus.



	3d	3h	3cc
k_{rel}	$1.45 \cdot 10^{-4}$	1.00	4.45

Die relativen Solvolysegeschwindigkeiten der Cyclohexyltrifluoracetate 18 zeigen ebenfalls den Effekt einer β-Trimethylsilyl-Gruppe auf Reaktionen, die über sekundäre Carbeniumionen verlaufen. Sie können daher direkt mit den relativen Additionsgeschwindigkeiten von 3cc und 3dd verglichen werden. Da 18b und 18c $3.35 \cdot 10^4$ bzw. $2.47 \cdot 10^6$ mal rascher solvolysieren als 18a, können Solvolyse-Daten zur Abschätzung des Einflusses einer β-Silyl-Gruppe auf die Additionsgeschwindigkeit von Carbeniumionen an Alkene dienen.

5. Sonstige Alkene

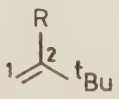
a) Silylenolether [80,90]

Die relativ elektronenreiche Doppelbindung von Silylenolethern wird von einer Vielzahl von Elektrophilen regiospezifisch unter Bildung eines Trialkylsiloxy-substituierten Carbeniumions angegriffen. Nucleophiler

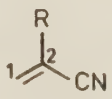
Angriff des Anions am Silicium ergibt dann in α-Position substituierte Aldehyde oder Ketone. Silylenolether stellen somit Enolat-Anion Äquivalente dar.

Während Alkali-Enolate mit primären Alkylhalogeniden reagieren, ist eine Reaktion mit tertiären Alkylhalogeniden nicht möglich. Silylenolether lassen sich jedoch in Gegenwart von $TiCl_4$ oder $ZnCl_2$ glatt mit S_N1-aktiven Alkylhalogeniden wie tertiären Alkylchloriden [91,92], sekundären Benzylchloriden [93], Säurechloriden [94], α-Chlorethern [95] und Iminium-Salzen [96] umsetzen. In Gegenwart von $TiCl_4$ reagieren auch Aldehyde und Ketone, wobei Aldol-Additionsprodukte erhalten werden. Der Vorzug gegenüber herkömmlichen Aldol-Reaktionen besteht darin, daß sich auf diese Weise gekreuzte Aldol-Additionsprodukte oft mit hoher Stereoselektivität erhalten lassen [97]. Ähnlich verhalten sich Acetale und Ketale. Aus geschützten Furanosen und Pyranosen können dadurch die entsprechenden C-Nucleoside erhalten werden [98].

Trotz der großen synthetischen Bedeutung der Silylenolether ist über ihre Reaktivität gegenüber Elektrophilen wenig bekannt. Aus der ^{13}C-NMR-Verschiebung von C-1 der Verbindungen 20 und 21 wurde gefolgert, daß die Donorwirkung von Enolsubstituenten auf die Doppelbindung in der Reihe R = OLi > OMe > $OSiMe_3$ > Me abnimmt [99].



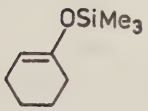
20



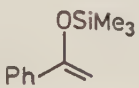
21

Reaktionsprodukte und Konkurrenzexperimente

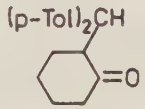
Bis-(4-methylphenyl)methylchlorid (1'') reagiert mit den Silylenolethern 3ee und 3ff in Gegenwart von $ZnCl_2/Et_2O$ bei -78°C in 86 bzw. 93% Ausbeute zu den Ketonen 22ee'' und 22ff''.



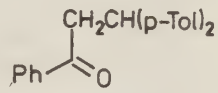
3ee



3ff



22ee''



22ff''

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Alkenen zeigen die für die Paare 3ff/3cc und 3ee/3h ermittelten Konkurrenzkonstanten, ähnlich wie die für das Paar 2-Cyclopropylpropen (3bb)/3h erhaltene Konkurrenzkonstante, eine deutliche Abhängigkeit vom Olefinverhältnis.

Bei annähernd konstanten Konzentrationen an 1'' und Silylenolether verändert eine Erhöhung der Konzentration an Allyl-trimethylsilan (3cc) bzw. 2-Methyl-1-penten (3h) das Produktverhältnis kaum (Tab. 23), so daß die Reaktivität des Silylenolethers mit zunehmender Konzentration des anderen Alkens scheinbar zunimmt. Die Konkurrenzmethode ist daher nicht geeignet, die relative Reaktivität von Silylenolethern gegenüber Carbeniumionen zu ermitteln.

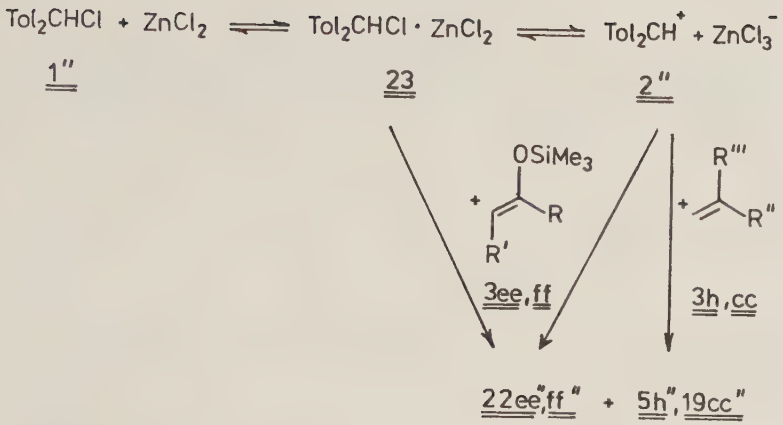
Eine mögliche Deutung für diese Befunde zeigt Schema 14.

Tab. 23 Relative Alken-Reaktivitäten der Silylenolether in Abhängigkeit vom Alken-Verhältnis bei -70°C.

1'' (mmol)	3ff (mmol)	3cc (mmol)	22ff''/19cc''	k_{3ff}/k_{3cc}
0.446	0.588	3.46	3.72	32.9
0.438	0.572	7.55	3.26	64.3
0.442	0.577	11.24	2.84	81.2
0.433	0.624	15.99	4.11	154

1'' (mmol)	3ee (mmol)	3h (mmol)	22ee''/5h''	k_{3ee}/k_{3h}
0.433	0.857	10.8	4.61	74.8
0.451	0.605	17.1	2.61	106
0.438	0.640	25.4	2.57	140
0.442	0.599	38.4	2.92	271

Die Silylenolether besitzen eine ausreichend hohe Nucleophilie, um mit dem aus 1'' und $ZnCl_2$ zunächst entstehenden Komplex 23 zu reagieren, während für die Reaktion mit dem weniger reaktiven Alken eine Dissoziation von 23 zu 2'' erfolgen muß. Das Produktverhältnis hinge nun außer von der relativen Reaktivität der Alkene gegenüber 2'' auch von der Dissoziationsgeschwindigkeit von 23 zu 2'' sowie der Reaktivität von 23 gegenüber 3ee ab.



R, R' = $-(CH_2)_4-$: 3ee ; R'' = CH_3, R''' = C_3H_7 : 3h.

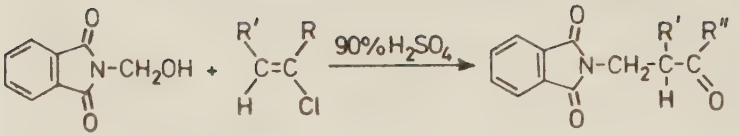
R = Ph, R' = H : 3ff ; R'' = CH_2SiMe_3, R''' = H : 3cc.

Schema 14

b) Vinylhalogenide

Die Reaktion von Chloroform mit Vinylchlorid, 1,2-Dichlorethen und Trichlorethen in Gegenwart von $AlCl_3$ ist eines der ersten Beispiele für die Addition von Carbeniumionen an Alkene [100]. tert-Butylchlorid ergab mit Vinylchlorid, 2-Chlorpropen und Allylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ in 50-80% Ausbeute 1:1-Produkte [101].

Aus den für die Reaktion in Gl. 5 erforderlichen Temperaturen wurde abge-

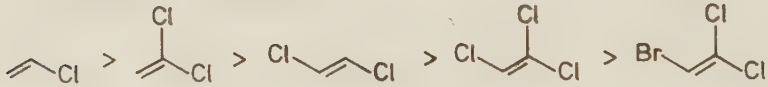


(5)

R= H : R''= H .

R= Cl : R''= OH .

leitet, daß die Reaktivität der Vinylhalogenide in folgender Reihe abnimmt 102):

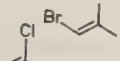
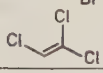


Eine Erhöhung der Zahl an Chlorsubstituenten führt, vermutlich auf Grund des induktiven Effekts des Halogens, zu einer Verringerung der Reaktivität, wobei ein Chlorsubstituent in β-Position stärker desaktiviert als in α-Position.

Das Chlordimethyl- und Dichlormethyl-carbeniumion konnten in SbF_5-SO_2ClF erzeugt und spektroskopisch charakterisiert werden 103).

Die hier untersuchten Vinylhalogenide 3gg - ii konnten mit 1' auf Grund ihrer geringen Reaktivität erst in Gegenwart der gegenüber $ZnCl_2$/Ether stärkeren Lewis-Säure BCl_3 erfolgreich umgesetzt werden (Tab. 24).

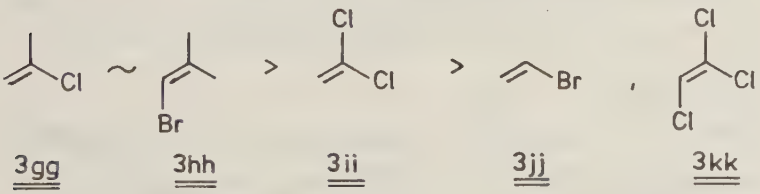
Tab. 24 BCl_3-katalysierte Additionen von Diphenylmethylchlorid (1') an Vinylhalogenide in CH_2Cl_2 a).

	Olefin	t_R	T	Produkte (Ausbeute in %)
	3gg	7d	-78°C	5gg' (92)
	3hh	7d	-78°C	5hh' (81)
	3ii b)	34d	22°C	5ii' (62)
	3ij	7d	0°C	-
	3kk	2d	0°C	-

a) Reaktionsbedingungen: 10 mmol 1', 12 mmol 3, 2 mmol BCl_3.

b) 15 mmol 1', 21 mmol 3ii, 10 mmol BCl_3.

Die Addition von 1' an 2-Chlorpropen (3gg), 1-Brom-2-methyl-propen (3hh) und 1,1-Dichlorethen (3ii) ergibt ausschließlich die Markovnikov-Produkte 5gg' - ii'. Vinylbromid (3ij) und Trichlorethen (3kk) konnten nicht mit 1' zur Reaktion gebracht werden. Die in Tab. 24 angegebenen Reaktionsbedingungen können als grobes Maß für die Reaktivität dieser Vinylhalogenide gegenüber 2' angesehen werden. Die Reaktivität nimmt in folgender Reihe ab:



Genauere kinetische Untersuchungen dieser Systeme sind in der Arbeitsgruppe geplant.

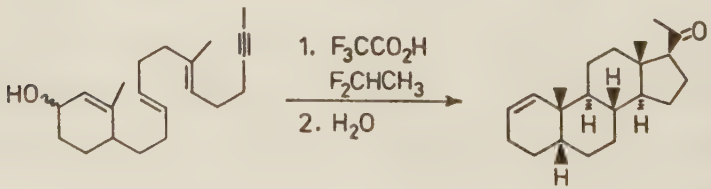
D. Diastereoselektivität der Additionsreaktionen

Der stereochemische Verlauf vieler elektrophiler Additionen ist gut untersucht und reicht von hoher anti- oder syn-Stereoselektivität bis zum völligen Verlust der stereochemischen Information (Tab. 25) [1,2].

Tab. 25 Stereochemie der Addition von Elektrophilen an 2-Butene und 1-Phenylpropene.

Elektrophil	Alken	Reaktionsbedingungen	% anti-Addition	Lit.
Br_2		H_3CCO_2H, 25°C	100	23
Br_2		H_3CCO_2H, 25°C	100	23
Br_2		H_3CCO_2H, 25°C	83	104
Br_2		$(H_3CCO)_2O$, 25°C	83	104
Br_2		H_3CCO_2H, 25°C	73	104
Br_2		$(H_3CCO)_2O$, 25°C	49	104
DBr		CH_2Cl_2, 0°C	12	105
DBr		CH_2Cl_2, 0°C	12	105

Biomimetische Polyencyclisierungen erfolgen stufenweise [106] und ergeben mit hoher anti-Stereoselektivität trans-verknüpfte Steroid-Gerüste [36,107].



Schema 15

Aus diesen Befunden und semiempirischen Berechnungen schließt Dewar, daß Carbeniumionen-Additionen an Alkene über π-Komplexe als Zwischenstufen verlaufen 37), was im Widerspruch zu dem von Modena postulierten Mechanismus von Carbeniumionen-Additionen steht (vgl. S. 12).

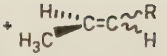
Die Stereochemie von intermolekularen Carbeniumionen-Additionen wurde jedoch bisher noch nicht untersucht, obwohl Dewar schon vor über 20 Jahren forderte: "Es besteht also ein dringender Bedarf nach Daten für die Stereochemie der Addition von Carbonium-Ionen an Olefine." 108)

1. Reaktionsprodukte

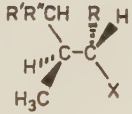
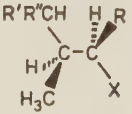
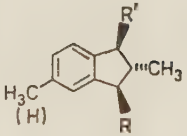
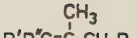
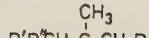
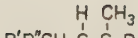
Die Arylmethylhalogenide 1, 26 und 29 reagieren mit den (E), (Z)-isomeren 2-Butenen (3e) und 1-Phenylpropenen (3g) in Gegenwart verschiedener Lewis-Säuren in guten Ausbeuten zu 1:1-Produkten (Schema 16).

Die beiden isomeren 1-Phenylpropene (c, t-3g) ergeben mit 1' und 1'' in Gegenwart von $ZnCl_2/Et_2O$ bei -78°C ausschließlich die Markovnikov-Addukte c, t-5g (Tab. 26). Mit BCl_3 oder $SnCl_4$ als Lewis-Säure entstehen neben 5g noch etwa 20% des Indans 10g. Unter $TiCl_4$-Katalyse bei -78°C und $ZnCl_2$-Katalyse bei 40°C ist 10g das alleinige Reaktionsprodukt 109).

Die Stereoselektivitäten der Additionsreaktionen sind sehr unterschiedlich. Während die Reaktion mit trans-Phenylpropen (t-3g) zu über 87% die anti-Additionsprodukte t-5g ergibt, erfolgt die Addition an cis-Phenylpropen (c-3g) mit geringerer Stereoselektivität und ergibt als Hauptprodukt ebenfalls t-5g. Das Produktverhältnis ist vom Umsatz unabhängig und verändert sich beim Stehen nach Ablauf der Reaktion nicht.

R'	R''	X	$R'R''CHX$ + 
Ph	Ph	Cl	1'
p-Tol	p-Tol	Cl	1''
Ph	Ph	Br	26
p-Anis	H	Cl	29

Lewis-Säure

R	R'	R''	X						
H_3C	Ph	Ph	Cl	t-5e'	c-5e'	10e'	8e'	24e'	25e'
Ph	Ph	Ph	Cl	t-5g'	c-5g'	10g'			
H_3C	p-Tol	p-Tol	Cl	t-5e''	c-5e''	10e''	8e''	24e''	
Ph	p-Tol	p-Tol	Cl	t-5g''	c-5g''	10g''			
H_3C	Ph	Ph	Br	t-27e	c-27e		8e'	28e	
H_3C	p-Anis	H	Cl	t-30e	c-30e			31e	

Schema 16

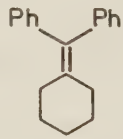
Tab. 26 Produkte der Lewis-Säure katalysierten Reaktion von Arylmethylhalogeniden an (E)/(Z)-isomere Alkene in CH_2Cl_2 bei -78°C.

RCl	Alken	Lewis-Säure	Produkte (%) a) t-5	c-5	8	10	24	25	anti/syn
Ph_2CHCl 1'	t-3g	$ZnCl_2$ b)	98.4	1.60	-	-	-	-	62
		BCl_3	69.7	10.3	-	20	-	-	6.8
		$SnCl_4$	75.2	4.8	-	20	-	-	16
		$TiCl_4$	-	-	-	87	-	-	-
	c-3g	$ZnCl_2$ b)	80.5	19.5	-	-	-	-	0.24
		BCl_3	56 - 62 c)	27 - 21 c)	-	17	-	-	0.33 - 0.47 c)
		$SnCl_4$	70.2	12.8	-	17	-	-	0.18
		$TiCl_4$	-	-	-	100	-	-	-
	t-3e	$ZnCl_2$ b)	72.6	3.3	6.7	-	14.6	2.8	22
		BCl_3	64.1	9.0	-	-	21.3	5.6	7.1
		$SnCl_4$	69.4	6.4	-	-	21.0	3.2	11
		$TiCl_4$	96.1	-	-	-	3.9	-	> 300
	c-3e	$ZnCl_2$ b)	6.8	42.6	4.5	-	42.3	3.4	6.3
		BCl_3	5.9	29.9	-	-	61.2	3.0	5.1
		$SnCl_4$	2.9	30.8	0.45	-	65.0	0.84	11
		$TiCl_4$	2.9	75.6	1.1	-	20.4	-	26
Tol_2CHCl 1''	t-3g	$ZnCl_2$ b)	100	-	-	-	-	-	> 200
	c-3g	$ZnCl_2$ b)	68.4	31.6	-	-	-	-	0.46
	t-3e	$ZnCl_2$ b)	86 d)	- d)	4.5 d)	- d)	- d)	- d)	> 20
	c-3e	$ZnCl_2$ b)	7.6	63 d)	6.9 d)	- d)	10 d)	- d)	8
Ph_2CHBr 26	t-3e	$ZnBr_2$ b)	27e (83) e)	- d)	14 d)	- d)	- d)	- d)	
	c-3e	$ZnBr_2$ b)	27e (51) e)	- d)	22 d)	- d)	- d)	- d)	
p-H_3CO-$C_6H_4CH_2Cl$ 29	t-3e	$ZnCl_2$ b)	30e (73) e)		- d)	- d)	- d)	- d)	
	c-3e	$ZnCl_2$ b)	30e (49) e)		- d)	- d)	- d)	- d)	
Ph_2CHCl 1'	31l	BCl_3	- d)	- d)	37 d)	- d)	48 d)	- d)	

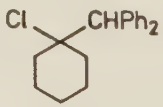
a) Produktzusammensetzung mittels HPLC bestimmt (außer 1'' + c,t-3g); Bindestrich bedeutet ≤ 0.3%. b) ZnX_2/Et_2O = 0.636. c) Isomerisierung c-3g ⟶ t-3g nachweisbar. d) mittels ^1H-NMR bestimmt; Bindestrich bedeutet < 5%. e) Diastereomerengemische.

Die Additionen an die beiden 2-Butene (c, t-3e) liefern mit hoher anti-Stereoselektivität (> 84%) die Additionsprodukte c, t-5e neben den nach einer 1,2-H- und 1,2-CH_3-Verschiebung gebildeten Umlagerungsprodukten 8e, 24e und 25e.

Cyclohexen (311) ergibt mit 1' unter BCl_3-Katalyse nur die beiden aus einer 1,2-H-Verschiebung resultierenden Produkte 811' und 2411'.



811'



2411'

2. Struktur der Reaktionsprodukte

a) Acyclische Additionsprodukte

Die Bestimmung der Stereochemie der beiden diastereomeren Additionsprodukte 5e,g erfolgte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse von t-5e', dem Hauptprodukt der Addition von 1' an trans-Buten (t-3e). In Abb. 5 ist eines der beiden enantiomeren 1-Isomeren [110] (das S,S-Isomere) dargestellt.

Mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen [111] wurden für jeweils 9 Rotamere der beiden diastereomeren Additionsprodukte t- und c-5e' optimierte sterische Energien und Molekülgeometrien berechnet (Tab. 27). Das von uns verwendete Programm (MM2 [111]) betrachtet eine Phenylgruppe als aus 6 Doppelbindungen

zusammengesetzt. Der Raumbedarf für eine Phenylgruppe wird daher etwas zu gering wiedergegeben und zur Berechnung der Bildungsenthalpie werden falsche Inkremente verwendet. Da diese Fehler die jeweilige Spannungsenergie nur wenig beeinflussen sollten, erscheint die Methode trotzdem zur Ermittlung der jeweils günstigsten Konformation geeignet.

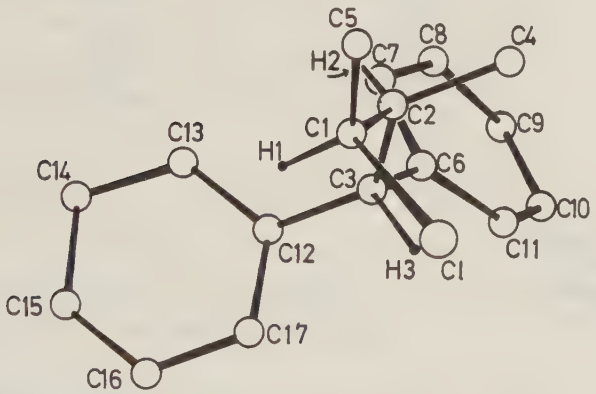
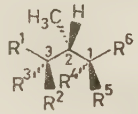


Abb. 5 Projektion des S,S-Isomeren von t-5e' längs der kristallographischen b-Achse.

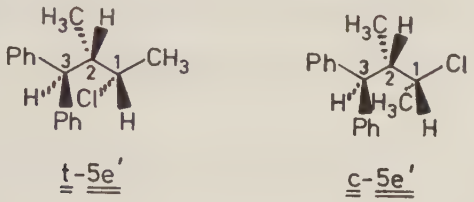
Für beide Diastereomeren besitzen die 3 Konformationen mit anti-periplaner Stellung von Benzhydryl-H und 2-H die niedrigsten sterischen Energien, da hier die Zahl an Ph,Me- und Ph,Alkyl-gauche-Wechselwirkungen minimal ist. Von diesen jeweils 3 Konformeren ist dasjenige am stabilsten, das nur Ph,H- und H,Cl- bzw. Ph,H- und H,Me-1,3-Wechselwirkungen besitzt. Ungünstige 1,2-Wechselwirkungen werden von diesem Effekt zum Teil überspielt.

Tab. 27 Berechnete (MM2 [111]) Diederwinkel und sterische Energien (E_S) der beiden Diastereomeren t-5e' und c-5e'.



R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	$R^1C^3C^2C^1$	$C^3C^2C^1R^6$	$R^3C^3C^2$ 2-H	2-H $C^2C^1R^3$	2-H $C^2C^1R^6$	2-H $C^2C^1R^4$	E_S (kcal/mol)
Ph	Ph	H	Cl	H	Me	178.9	170.0	178.2	67.87	51.53	176.6	7.078
Ph	Ph	H	Me	Cl	H	173.8	171.5	179.2	46.71	66.52	172.5	8.413
Ph	Ph	H	H	Me	Cl	165.2	172.6	169.8	71.96	50.65	165.9	8.921
H	Ph	Ph	Cl	H	Me	176.8	153.9	178.0	82.75	36.91	161.1	10.46
H	Ph	Ph	Me	Cl	H	174.7	163.9	173.7	35.03	76.27	164.4	17.55
H	Ph	Ph	H	Me	Cl	174.8	175.3	168.9	66.52	54.70	169.3	11.95
Ph	H	Ph	Cl	H	Me	152.8	161.6	170.0	70.90	48.16	172.7	10.87
Ph	H	Ph	Me	Cl	H	171.2	173.6	169.2	54.58	58.48	178.9	12.83
Ph	H	Ph	H	Me	Cl	158.2	179.4	172.5	58.68	62.22	177.8	10.54
Ph	Ph	H	H	Cl	Me	170.0	170.5	174.8	54.88	67.20	171.3	9.061
Ph	Ph	H	Cl	Me	H	171.7	175.2	175.1	55.1	63.70	178.4	8.003
Ph	Ph	H	Me	H	Cl	179.6	165.6	178.6	66.86	46.94	171.2	7.623
H	Ph	Ph	H	Cl	Me	160.9	160.2	157.2	39.55	82.47	155.4	12.18
H	Ph	Ph	Cl	Me	H	178.0	172.3	173.5	65.81	52.70	166.0	13.54
H	Ph	Ph	Me	H	Cl	167.1	149.6	169.5	82.10	32.03	154.6	11.00
Ph	H	Ph	H	Cl	Me	160.7	176.8	174.3	56.37	65.25	173.2	10.06
Ph	H	Ph	Cl	Me	H	132.5	178.9	149.1	53.42	65.18	179.8	11.56
Ph	H	Ph	Me	H	Cl	166.7	157.4	171.7	68.05	45.50	169.3	13.18

Die mittels Kraftfeld-Rechnungen für das stabilste Konformere von t-5e' erhaltenen Moleküldaten stimmen gut mit den aus der Röntgenbeugung erhaltenen Werten überein (siehe experimenteller Teil), so daß auch die für das u-Isomere c-5e', dem Hauptprodukt der Addition von 1' an cis-Buten, berechnete günstigste Konformation realistisch sein sollte.

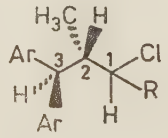


t-5e' c-5e'

Abb. 6 Günstigste Konformationen der beiden diastereomeren Additionsprodukte von 1' an trans- und cis-Buten (jeweils nur das S,S- bzw. S,R-Isomere des l- und u-Isomeren [110] abgebildet).

Die beiden Konfigurationen in Abb. 6 besitzen einen Diederwinkel H3-C3-C2-H2 von etwa 180° in Übereinstimmung mit einer Kopplungskonstante von 11 Hz. Zur Unterscheidung der beiden Diastereomeren kann die Kopplungskonstante zwischen 2-H und 1-H dienen. Für die u-Isomeren (c-5) ist $J_{1,2}$ etwa doppelt so groß als für die l-Isomeren (t-5) (Tab. 28). 3-H absorbiert infolge der syn-ständigen Cl-Gruppe an C-1 im l-Isomeren um 0.26 ppm bei tieferem Feld, während 2-H wegen der gauche ständigen 1-Me-Gruppe stärker abgeschirmt ist und um 0.37 ppm bei höherem Feld absorbiert als im u-Isomeren.

Tab. 28 ^{1}H-NMR-Daten der diastereomeren Additionsprodukte (5) von Arylmethylhalogeniden 1 an 2-Butene 3e und 1-Phenylpropene 3g



R^1	R^2	R^3	X		H-1	H-2	H-3	2-Me	R^3	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	Lsgm.
Ph	Ph	CH_3	Cl	t-5e'	4.00	2.51	3.88	0.92	1.47	1.70	11.4	$CDCl_3$
Ph	Ph	CH_3	Cl	c-5e'	4.08	2.88	3.62	0.93	1.30	3.4	11.2	CCl_4
Ph	Ph	CH_3	Br	t-27e	4.00	2.17	3.83	0.90	1.57	1.8	11	CCl_4
Ph	Ph	CH_3	Br	c-27e	4.17	3.00	3.57	0.97	1.47	3	11	CCl_4
p-Tol	p-Tol	CH_3	Cl	t-5e''	4.10	2.45	3.80	0.91	1.47	1.70	11.4	$CDCl_3$
p-Tol	p-Tol	CH_3	Cl	c-5e''	4.07	2.80	3.50	0.90	1.27	3.2	11.1	CCl_4
p-MeO-C_6H_4	H	CH_3	Cl	t-30e	4.06	1.92	2.51, 2.75	0.98	1.47	2.52	7.14, 13.7	$CDCl_3$
p-MeO-C_6H_4	H	CH_3	Cl	c-30e	4.03	2.07	2.41, 2.80	0.93	1.50	4.88	5.20, 9.02	$CDCl_3$
Ph	Ph	Ph	Cl	t-3g'	4.97	2.79	4.02	0.83	-	2.09	11.2	$CDCl_3$
Ph	Ph	Ph	Cl	c-3g'	5.02	3.16	3.65	0.86	-	4.86	10.0	$CDCl_3$
p-Tol	p-Tol	Ph	Cl	t-3g''	4.92	2.62	3.92	0.82	-	2.0	10.7	CCl_4
p-Tol	p-Tol	Ph	Cl	c-3g''	4.98	3.07	3.58	0.80	-	4.5	9.5	CCl_4

b) Umlagerungsprodukte

Bei der Addition von 1 an cis- und trans-Buten werden Nebenprodukte gefunden, welche im ^{1}H-NMR-Spektrum die Signale einer Ethylgruppe und Singuletts bei 1.47 bzw. 1.77 ppm für eine H_3C-CCl bzw. Allyl-Methyl-Gruppe zeigen. Es handelt sich hierbei um die aus einer [1,2]-Hydrid-Wanderung resultierenden Produkte 28e und 8e. Das Additionsprodukt von 1' an Cyclohexen (311) zeigt im ^{13}C-NMR-Spektrum 9 Signale und im Massenspektrum ein Molekülion, das ein Chloratom enthält. 811' besitzt eine Symmetrieebene und ist mit diesen Befunden vereinbar.

Als weiteres Nebenprodukt der Addition von 1' an c- und t-3e läßt sich eine Verbindung chromatographisch abtrennen, welche im ^{1}H-NMR-Spektrum 2 Dubletts bei 0.73 und 0.95 ppm, sowie ein Multiplett bei 2.00 ppm mit den rel. Intensitäten 3:3:1, charakteristisch für eine Isopropyl-Gruppe, aufweist. Das Benzhydrylproton erscheint als Dublett bei 5.38 ppm. Im ^{13}C-NMR-Spektrum erkennt man 3 Dubletts bei 29.6 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 60.5 und 65.4 (Benzhydryl-C, CHCl) ppm. Es handelt sich um das nach einer [1,2]-Me-Verschiebung gebildete Produkt 25e'.

c) Cyclische Additionsprodukte

Die Addition von Diphenylmethylchlorid (1') an trans-Phenylpropen (t-3q) ergibt bei -78°C in Gegenwart von $TiCl_4$ ein Produkt, das in seinen Eigenschaften mit dem von Marcuzzi und Melloni [109] beschriebenem all-trans-1,3-Diphenyl-2-methyl-indan 10q' übereinstimmt.

Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von Diphenylmethylchlorid (1') mit

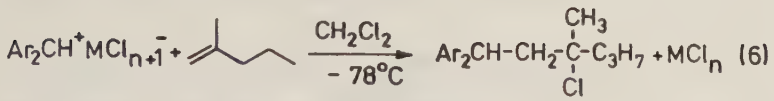
trans-Buten (t-3e) in Gegenwart von BCl_3 konnte mittels präparativer Mitteldruckchromatographie in geringer Menge eine Fraktion abgetrennt werden, die nach dem ^1H-NMR-Spektrum aus mehreren Produkten bestand. Auf Grund der kurzen Retentionszeit auf Kieselgel muß es sich um ein relativ unpolares Verbindungsgemisch handeln. Aus den ^{13}C-NMR-Daten für c-1,6-Dimethyl-r-3-(4-methylphenyl)indan (10d'') (siehe experimenteller Teil) lassen sich die chemischen Verschiebungen für das entsprechende in 2 Position methylierte Indan berechnen. Diese Daten stimmen befriedigend mit den experimentell ermittelten Signallagen der Hauptkomponente überein. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um c-1,t-2-Dimethyl-r-3-phenylindan 10e'. Die Strukturen der noch vorhandenen Komponenten sind unbekannt.

3. Diskussion

Die Addition der Diarylmethyl-Kationen 2 an cis- und trans-Buten sowie cis- und trans-Phenylpropen ergibt Produktgemische unterschiedlicher Zusammensetzung. Langlebige, frei rotierende Kationen 4 können daher als Zwischenstufen ausgeschlossen werden. Die beobachtete anti-Stereoselektivität spricht gegen die Bildung von Ionenpaaren, da diese bevorzugt syn-Additionsprodukte ergeben [1,2,108]. Denkbar wäre auch ein Ad_E3-Mechanismus. In einem vorgelagerten Gleichgewicht erfolgt die Bildung eines Komplexes aus 2 und Alken, welcher dann im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vom Nucleophil von der Rückseite angegriffen wird.

Dieser Reaktionsmechanismus sowie die Bildung von Ionenpaaren ist unwahrscheinlich, da gezeigt werden konnte, daß die Additionsgeschwindigkeit von

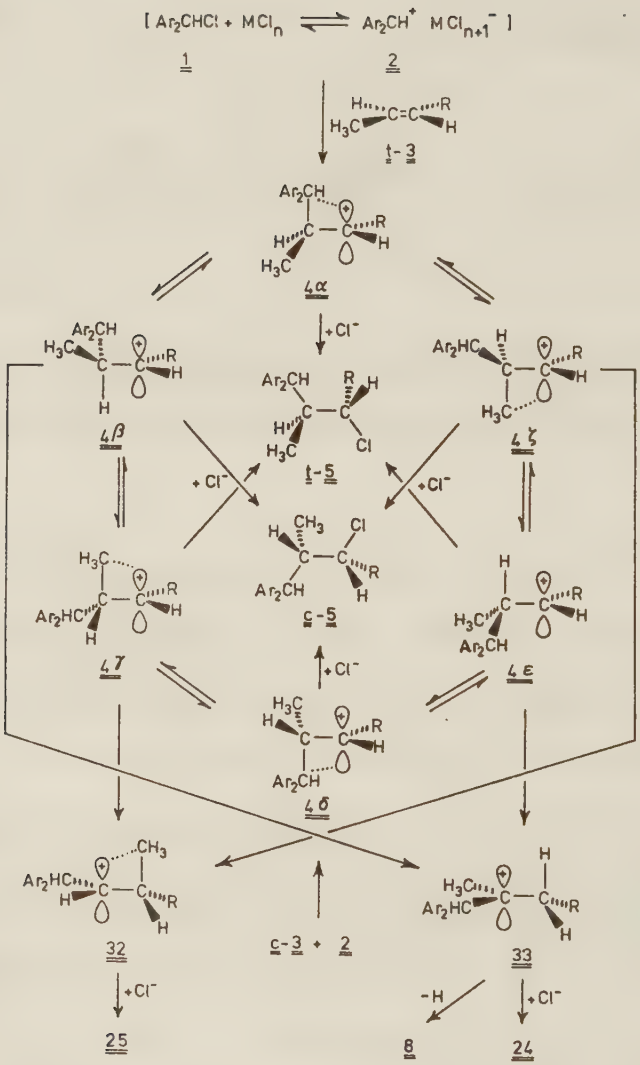
Diarylcarbeniumionen an Alkene (Gl. 6) von der Art und Konzentration des Gegenions unabhängig ist [112].



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt muß deshalb die Bildung der Carbeniumionen 4 sein, während die nachfolgenden Schritte die Produktzusammensetzung bestimmen.

Die experimentellen Befunde können durch Schema 17 erklärt werden. In Gegenwart von Lewis-Säure ionisieren die Diarylmethylchloride 1 zu den Diarylcarbeniumionen 2. Angriff von 2 auf die Alkene 3 führt zu den Kationen 4, welche, um die beobachtete anti-Stereoselektivität erklären zu können, teilweise verbrückt sein müssen. Der Angriff des Nucleophils erfolgt auf die Rückseite von 4 und ergibt die anti-Additionsprodukte.

Die Addition von 2' an trans-Buten (t-3e) führt zu dem sekundären Carbeniumion 4α', welches überwiegend vom Nucleophil unter Bildung des anti-Additionsproduktes t-5e' abgefangen wird. In geringerem Ausmaß erfolgt Rotation um 60° zu 4β' oder 4ζ'. Angriff von Cl^- ergibt das syn-Additionsprodukt c-5e', während eine nun günstige 1,2-H- oder 1,2-CH_3-Verschiebung zu 33e' und 32e', den Vorläufern von 8e', 24e' und 25e' führt.



' : Ar = Ph , e : R = CH_3 .

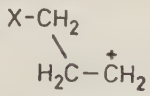
'' : Ar = p-Tol , g : R = Ph .

Schema 17

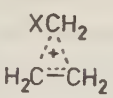
Die im Vergleich zu 8e' und 24e' geringere Ausbeute an 25e' spiegelt nicht die relative Bildungsgeschwindigkeit von 4β' und 4ζ' wider, sondern ist sicher eine Folge der erhöhten Umlagerungstendenz von 4β' (→ tert. Carbeniumion 33) gegenüber 4ζ' (→ sec. Carbeniumion 32).

Kation 4δ' besitzt eine höhere sterische Spannung als 4α' und rotiert daher rascher. Dementsprechend wird bei der Addition von 2' an cis-Buten (c-3e) weniger anti-Additionsprodukt c-3e' und ein höherer Anteil an 1,2-H-Verschiebungsprodukten gefunden.

Die Addition von 1'' an die isomeren 2-Butene verläuft unter vergleichbaren Bedingungen ($ZnCl_2$) mit höherer Stereoselektivität und geringerer Bildung von Umlagerunsprodukten als die Addition von 1' (Tab. 26). Diese Befunde können durch eine stärkere Verbrückung der Kationen 4α und 4δ durch die besser stabilisierte Tol_2CH-Gruppe erklärt werden. Eine qualitative Interpretation der Hyperkonjugation nach dem VB-Konzept stützt diese Annahme. Quantitative MO-Rechnungen (STO-3G) zeigen dagegen, daß der Energieunterschied zwischen den offenen und verbrückten Ionen 34a,b von der Art des Substituenten X nicht merklich beeinflußt wird [113].



34a



34b

Die Addition von 2 an die isomeren 1-Phenylpropene führt zu den durch eine Phenylgruppe stabilisierten Kationen 4 (R = Ph). Es erfolgt daher keine 1,2-Verschiebung zu Umlagerunsprodukten. Infolge der besseren Stabilisierung

der Kationen 4 ist die Verbrückungstendenz geringer und eine raschere Rotation erwarten. Trotzdem ergibt die Reaktion von 1' und 1'' mit trans-Phenylpropen mit hoher anti-Stereoselektivität die Additionsprodukte 5q. Dieser Befund kann durch das Fehlen von sterischer Spannung im Kation 4α (Ph-C-C-CH_3-Diederwinkel ≈ 150°) und eine dadurch geringere Rotationstendenz erklärt werden. Addition von 2 an cis-Phenylpropen führt dagegen zu 4δ, welches, um der ungünstigen H_3C-Ph-Wechselwirkung (Ph-C-C-CH_3-Diederwinkel ≈ 30°) auszuweichen, rasch rotiert. Das anti-Additionsprodukt c-5b wird daher nur in geringer Menge erhalten. Wie bei den Additionen an die 2-Butene ergeben beide Phenylpropene mit 1'' einen höheren Anteil an anti-Additionsprodukten als mit 1'.

Eine cis-trans-Isomerisierung des Alkens als Ursache für den hohen Anteil an syn-Additionsprodukt bei der Reaktion von 1 mit cis-Phenylpropen (c-3q) kann ausgeschlossen werden, da während der Reaktion gezogene Proben von unumgesetztem Olefin kein trans-Isomeres enthielten. Nur bei den BCl_3 katalysierten Reaktionen von 1' mit c-3q konnten während der Reaktion ca. 20% trans-Phenylpropen nachgewiesen werden.

Eine Erniedrigung der Solvenspolarität verkürzt die Lebensdauer der Carbeniumionen 4. Spiegelt das Verhältnis von anti- zu syn-Additionsprodukt die relativen Geschwindigkeiten von nucleophilem Angriff und Rotation von 4 wider, so sollte es mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels zunehmen.

Tab. 29 zeigt, daß für die Reaktion von 1' mit trans-Phenylpropen (t-3q) in Gegenwart von $SnCl_4$ das anti/syn-Verhältnis von 15.7 in CH_2Cl_2 auf 27.6 in einer 1:1-Mischung aus Petrolether und CH_2Cl_2 steigt.

Tab. 29 Lösungsmittelabhängigkeit der Stereochemie für die Addition von Diphenylmethylchlorid an cis- und trans-Phenylpropen bei -78°C.

Alken	Lewis-Säure	CH_2Cl_2:Petrolether (v:v)	Produkte (%)a)		anti/syn
			t-5g'	c-5g'	
t-3g	$SnCl_4$	∞	94.0	6.0	15.7
		4	95.5	4.5	21.2
		1	96.5	3.5	27.6
c-3g	$SnCl_4$	∞	84.6	15.4	0.182
		4	65.0	35.0	0.538
		1	41.8	58.2	1.39
c-3g	$ZnCl_2/Et_2O$	∞	80.5	19.5	0.242
		4	69.6	30.4	0.437
		1	64.2	35.8	0.558

a) Unter $SnCl_4$-Katalyse entsteht noch das Indan 10g' als Nebenprodukt. Mit sinkender Solvenspolarität nimmt der Anteil an 10g' ab: ≈ 20% in CH_2Cl_2, ≈ 10% in CH_2Cl_2: Petrolether (4:1, v:v), ≈ 5% in CH_2Cl_2: Petrolether (1:1, v:v).

Für die Addition an das cis-Isomere c-3g ist dieser Effekt noch deutlicher ausgeprägt. In CH_2Cl_2 werden nur 15% des anti-Addukts gebildet, in der weniger polaren 1:1-Mischung aus CH_2Cl_2 und Petrolether ist die Lebensdauer von 4 so kurz, daß der Angriff des Nucleophils an 4δ rascher erfolgt als eine Rotation, und man erhält 58% des anti-Additionsprodukts c-5g'. Eine stärkere Erniedrigung der Solvenspolarität führt zur Bildung von Niederschlägen und ist daher nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit, die Geschwindigkeit des nucleophilen Angriffs auf 4 gegenüber der Rotation zu erhöhen, bietet eine Erhöhung der MX_{n+1}^--Konzentration. Tab. 30 zeigt, daß die Gegenwart von Benzyltriethylammoniumpentachlorostannat den Anteil an anti-Additionsprodukt bei der Reaktion von 1' mit c-3q erhöht.

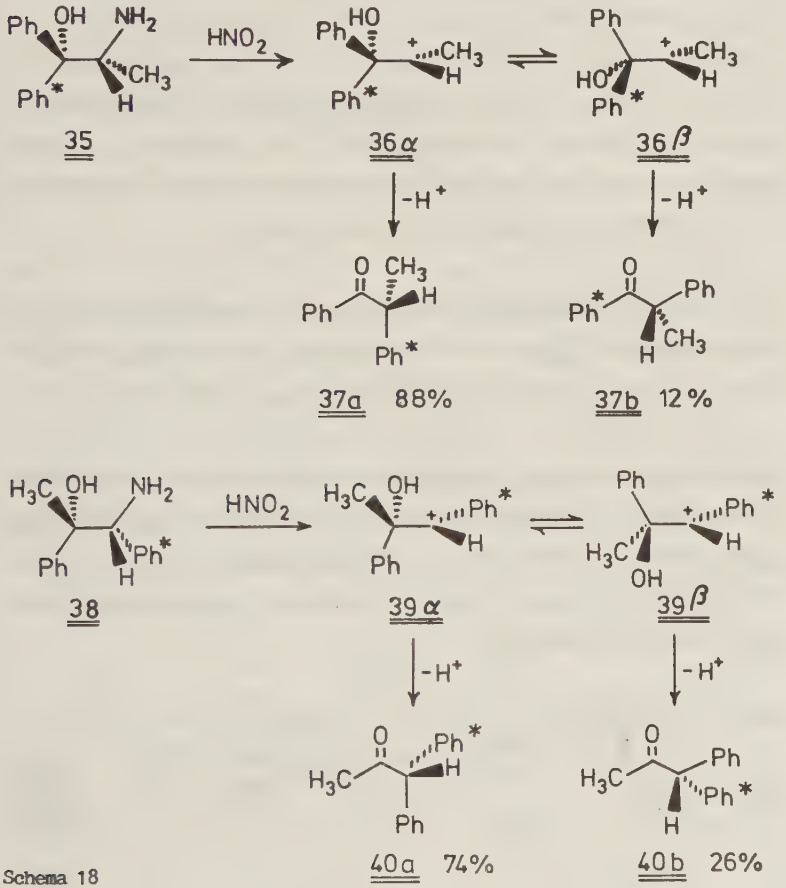
Tab. 30 Einfluß eines Zusatzes von Benzyltriethylammoniumchlorid (BTEA) auf die Stereochemie der Addition von Diphenylmethylchlorid (1') an cis-Phenylpropen (c-3q).

c-3q	(mmol/l)	68.2	68.6
1'	(mmol/l)	48.8	48.2
$SnCl_4$	(mmol/l)	8.6	8.6
BTEA	(mmol/l)	0.0	3.4
c-5q' / t-5q'		0.210	0.327

Löslichkeitsprobleme verhindern auch hier eine weitere Erhöhung der Salzkonzentration.

Die Stereoselektivität der Addition von 1' an die isomeren 2-Butene und 1-Phenylpropene wird von der Art der verwendeten Lewis-Säure beeinflußt (Tab. 27). Dieser Effekt ist schwierig zu deuten, da nur wenig Daten über die kinetische Stabilität von komplexen Anionen verfügbar sind. Aus der Abnahme der Leitfähigkeit beim Lösen von Tritylsalzen in 1,2-Dichlorethan bei 25°C konnten Heublein, Spange und Hallpap die Bruttozerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_z ermitteln [114]. Die geringere kinetische Stabilität von

$TiCl_5^-$ (k_Z = 1.08 • $10^{-3}s^{-1}$) gegenüber $SnCl_5^-$ (k_Z = 3.47 • $10^{-5}s^{-1}$) erklärt die höhere anti-Stereoselektivität bei den $TiCl_4$-katalysierten Reaktionen an die 2-Butene. Es ist jedoch unklar, warum mit dieser Lewis-Säure bei den Reaktionen von 1' mit den Phenylpropenen ausschließlich das Indan 10a' erhalten wird.



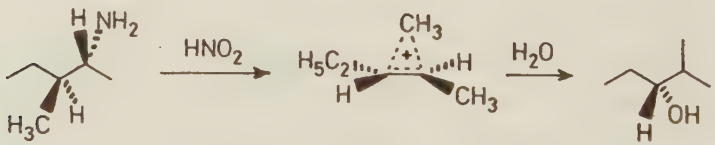
Schema 18

Unsere Annahme einer im Vergleich zu nucleophilem Angriff auf das Carbeniumion und 1,2-Verschiebung langsamen Rotation wird durch die Befunde Collins für die Desaminierung acyclischer Amine bestätigt [115] (Schema 18).

Die Behandlung des optisch aktiven Aminoalkohols 35 mit salpetriger Säure ergab ein Gemisch aus Keton 37a mit invertierter Konfiguration an C-2 und verschobener markierter Phenyl-Gruppe und 37b mit Konfigurationserhalt an C-2 und verschobener nicht markierter Phenylgruppe [115]. Das Fehlen eines Produkts mit erhaltener Konfiguration an C-2 und gewanderter markierter Phenyl-Gruppe zeigt, daß eine Rotation um 60° mit der 1,2-Phenyl-Verschiebung konkurrieren kann, nicht jedoch eine Rotation um 180°.

Wird das bei der N_2-Abspaltung entstehende Carbeniumion durch einen Phenylrest stabilisiert (39), ist es so langlebig, daß auch das nach einer Rotation um 180° gebildete Umlagerungsprodukt (40b) erhalten wird [116].

Die bevorzugte Bildung der anti-Additionsprodukte bei Carbeniumionen-Additionen an Alkene erklärten wir durch ein partiell C-verbrücktes Carbeniumion, welches vom Nucleophil nur von der Rückseite angegriffen wird. Eine entsprechende Annahme machten Kirmse und Mitarbeiter zur Deutung ihrer Befunde bei Desaminierungsreaktionen [117].



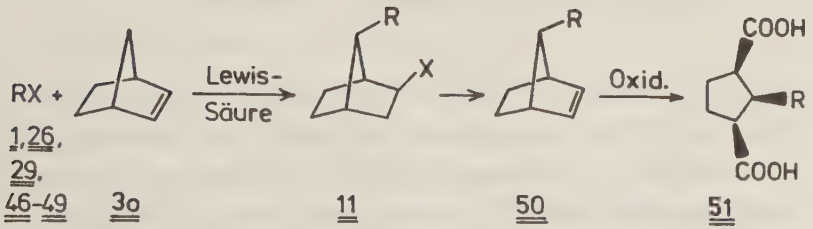
(S,R) 41 | 42 | (R) 43

Schema 19

Die Behandlung des optisch aktiven Amins 41 mit salpetriger Säure ergibt zu 15% den umgelagerten Alkohol 43, wobei am Ausgangspunkt der 1,2-Methylverschiebung zu 98.5% Inversion erfolgte. Damit in Übereinstimmung ist ein methylverbrücktes Carbeniumion 42, welches vom Nucleophil fast ausschließlich von der Rückseite her angegriffen wird.

E. Elektrophile Alkylierungen von Norbornen

Die oxidative Spaltung der Norbornen-Doppelbindung eröffnet einen einfachen Zugang zur Cyclopentan-cis-1,3-dicarbonsäure und deren Reduktionsprodukten [118]. Entsprechend erhält man aus 7-substituierten Norbornenen cis, cis- oder trans, trans-1,2,3-trisubstituierte Cyclopentane, je nachdem ob 7-syn- oder anti-Norbornen-Derivate eingesetzt werden [119]. Die Anwendbarkeit dieser Methode wird im wesentlichen durch den Mangel an einfachen Darstellungsmethoden für 7-substituierte Norbornene eingeschränkt. Nachdem wir fanden, daß Alkylhalogenide unter Lewis-Säure Katalyse mit Norbornen zu syn-7-Alkyl-exo-2-halogen-norbornenen reagieren, eröffnet sich nach Gl.(7) ein einfacher Zugang zu cis, cis-1,2,3-trisubstituierten Cyclopentanen 51.



Gl. 7

1. Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an Norbornen

a) Reaktionsprodukte

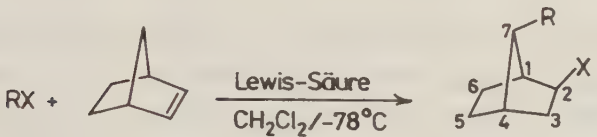
Die Alkylhalogenide 1, 26, 29 und 46 - 49 liefern mit Norbornen (30) in Gegenwart von Lewis-Säuren 1:1-Additionsprodukte in 48-98% Ausbeute (Tab. 31). Die Umsetzungen von 1, 26, 29 und 46 - 49 liefern Rohprodukte, deren ^{1}H-NMR-Spektren ausschließlich die syn-Isomeren 11 zeigen, doch finden sich in den Mutterlaugen der kristallinen syn-Additionsprodukte 11 Hinweise auf die entsprechenden 7-anti-Isomeren 56 (Strukturbeweis Kap. 2).

α-Phenylethylchlorid (46) ist die am wenigsten reaktive Verbindung, die sich mit Norbornen sauber zu einem 1:1-Produkt umsetzen ließ. tert-Butylchlorid und Adamantylchlorid, die sich bei vergleichbaren Reaktionen als weniger aktive Alkylierungsmittel erwiesen haben [39], ergaben mit Norbornen komplexe Produktgemische. Bei der Umsetzung von Prenylchlorid (47) mit Norbornen erhält man die in Tab. 31 angegebene Ausbeute nur bei Verwendung eines Norbornen-Überschusses. Andernfalls kommt es in erheblichem Ausmaß zum elektrophilen Angriff auf die dreifach alkylierte Doppelbindung von 11b und zur Bildung von 2:1-Produkten [38].

Die Konstitution der Additionsprodukte 11 ergibt sich aus der C_s-Symmetrie ihrer Eliminierungsprodukte 50 (Kap. 2). Sofern 2-H der Norbornane 11 im ^{1}H-NMR-Spektrum von den restlichen Signalen separiert ist, erkennt man es als Doppeldublett mit J ≈ 7.5 und 3-5 Hz; daraus folgt seine endo-Stel-

lung, weil nur in dieser Position die Kopplung zum Brückenkopf-H etwa 0 ist 120).

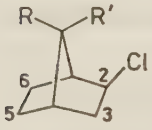
Tab. 31 Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden (1, 26, 29, 46 - 49) an Norbornen (30) in Dichlormethan



1, 26, 29, 46-49 — 30 — 11a-f, 11', 11''

	R	X	Katalysator	Produkte	(% Ausbeute) a)
46	$Ph(CH_3)CH$	Cl	$SnCl_4$	11a	84
47	$(CH_3)_2C=CH-CH_2$	Cl	$ZnCl_2/Et_2O$ b)	11b	53
1'	$(C_6H_5)_2CH$	Cl	$ZnCl_2/Et_2O$	11'	98
			$SnCl_4$	11'	78
26	$(C_6H_5)_2CH$	Br	$ZnBr_2/Et_2O$	11c	73
1''	$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2CH$	Cl	$ZnCl_2/Et_2O$	11''	98
29	$p\text{-}CH_3OC_6H_4\text{-}CH_2$	Cl	$ZnCl_2/Et_2O$	11d	48
48	$CH_3O\text{-}CH_2$	Cl	$ZnCl_2/Et_2O$	11e	63 c)
49	$C_6H_5\text{-}CH_2O\text{-}CH_2$	Cl	$ZnCl_2/Et_2O$	11f	69 c)

a) Einschließlich geringer Mengen an 7-anti-Isomeren; b) $ZnCl_2/Et_2O$ vgl. Lit. 45); c) 11e : 52e = 78 : 22; 11f : 52f = 79 : 21.

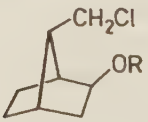


R	R'	C-2	C-3	C-5	C-6
H	CH_3	59.3	41.0	29.4	27.9
CH_3	H	63.1	44.8	25.6	24.1

Schema 20

Aus Inkrementen für das Norbornan-System [121] berechnet man für die stereoisomeren syn- bzw. anti-7-Methyl-exo-2-chlornorbornane die in Schema 20 wiedergegebenen ^{13}C-NMR chemischen Verschiebungen. Tab. 32 zeigt, daß die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe 2, 3, 5 und 6 in den Norbornanen 11 von der Natur des Substituenten an C-7 weitgehend unabhängig sind. Aus der Übereinstimmung der beobachteten chemischen Verschiebungen für C-3, 5, 6 mit den für das syn-7-Methyl-Derivat berechneten Werten schließen wir auf die entsprechende Konfiguration des Kohlenstoffs 7 in den Norbornanen 11. NOE-Differenzspektren am Eliminierungsprodukt 50' bestätigen diese Zuordnung (Kap.2).

Die α-Chlorether 48 und 49 liefern außer den entsprechenden Additionsprodukten 11e,f noch deren Isomeren 52e,f, die bei der Behandlung mit KOtBu (Kap. 2) unverändert bleiben. Da beim Behandeln von reinem 52f mit $ZnCl_2$ - Et_2O keine Umwandlung zu 11f erfolgte, muß das bei der Addition der Chlorether an Norbornen resultierende Produktverhältnis kinetisch gelenkt sein.



52e : R = CH_3

52f : R = C_6H_5-CH_2

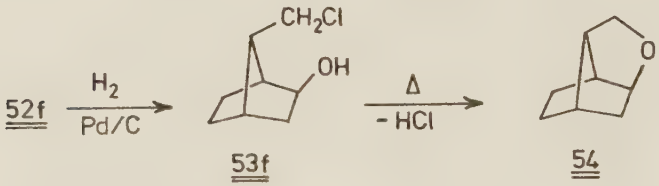
Tab. 32 ^{13}C-NMR chemische Verschiebungen einiger 2-exo-7-syn-disubstituierter Norbornane 11 und 52 in $CDCl_3$

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8[a)]	Sonstige
11a[b)]	46.44	61.46	41.62	38.75	29.26	27.72	58.05	36.22	21.42, 21.78 (CH_3), 125.57, 125.82 (C_p), 126.82,
	46.44	61.70	41.75	39.29	29.32	27.97	58.40	37.26	127.42, 128.06, 128.27 (C_o, C_m), 147.58 (C_1)
11b	50.87	61.40	41.80	40.10	29.15	27.94	47.68	26.69	17.87 (CH_3), 25.78 (CH_3), 124.22, 131.08 (d, s, -$\underline{C}$H=C($\underline{C}H_3$)$_2$)
11'	48.42	61.46	41.65	39.41	29.21	27.73	55.33	46.69	125.77, 125.89 (C_p), 127.56, 128.14, 128.29 (C_o, C_m), 144.48, 144.97 (C_1)
11d	52.78	61.58	41.77	40.07	29.15	27.82	47.51	33.19	55.09 (OCH_3), 113.58 (C_m), 129.59 (C_o), 134.57 (C_1), 157.56 (C_p)
11e	50.56	61.22	41.67	38.74	28.75	28.07	47.24	71.21	58.84 (OCH_3)
11f	47.17	61.24	41.63	38.73	28.72	28.01	50.50	68.75	73.12 ($\underline{C}H_2$-Ph), 127.43 (C_p), 127.67, 128.27 (C_o, C_m), 138.65 (C_1)
52e	42.20	84.76	36.97	37.88	28.88	25.72	52.72	44.42	56.34 (OCH_3)
52f	42.51	82.75	37.31	37.89	28.86	25.70	52.81	44.54	70.86 ($\underline{C}H_2$-Ph), 127.40 (C_p), 127.51, 128.33 (C_o, C_m), 138.66 (C_1)

a) ≙ Kohlenstoff an C-7.

b) Zuordnung der Signale zu den verschiedenen Isomeren nicht eindeutig.

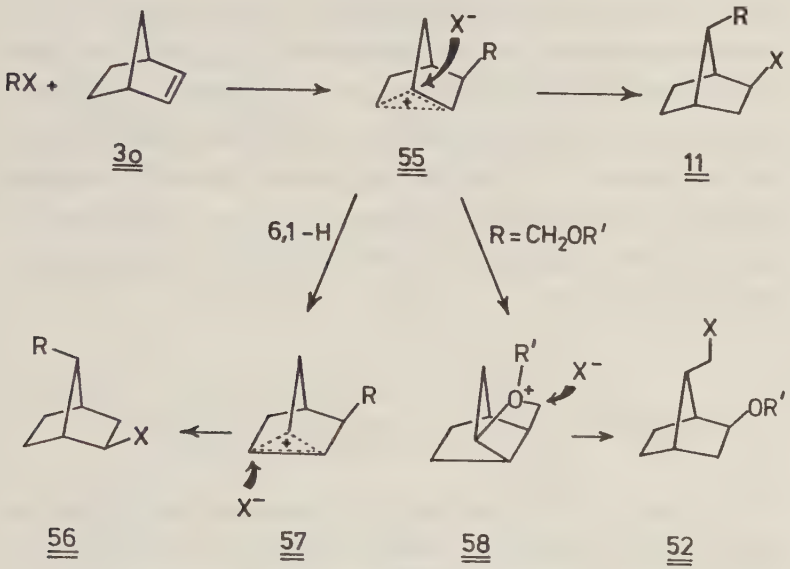
Das Vorliegen eines ähnlichen Substitutionsmusters in den Verbindungen 11 und 52 folgt aus dem Vergleich der ^{13}C-NMR-Spektren (Tab. 32), die sich im wesentlichen in der chemischen Verschiebung von C-2 und dem an C-7 befindlichen Methylenkohlenstoff (C-8) unterscheiden. Da NMR-Verschiebungsexperimente an 52e,f wegen zu geringer Komplexbildungstendenz mit Eu(fod)$_3$ scheiterten, wurde zur Absicherung der Struktur die Benzylgruppe aus 52f hydrogenolytisch abgespalten. Der dabei erhaltene Alkohol 53f zeigt die für diese Struktur erwarteten Lanthaniden-induzierten ^{1}H-NMR Verschiebungen (große Effekte an CH_2, 1-H, 2-H, 3-H_{exo}) und geht beim Destillationsversuch in den bereits bekannten cyclischen Ether 54 [122] über.



b) Reaktionsmechanismus

Bei elektrophilen Additionen an Norbornen wurden im allgemeinen Produktgemische beobachtet. Lediglich Elektrophile, die stark zur Verbrückung neigen, addieren sich, ohne daß eine Gerüstumlagerung eintritt: Quecksilber- und Thalliumacetat liefern durch syn-Addition exo-2,3-disubstituierte Norbornane [123] während Arylsulfenylchloride bevorzugt in einer anti-Addition

exo-2-Sulfenyl-endo-3-chlornorbornane [124] ergeben. Die Verbrückungstendenz der Halogene reicht nicht aus, um Gerüstumlagerungen zu verhindern; bei der Bromierung und Chlorierung entstehen als Hauptprodukte 2,7-Dihalogen-norbornane und 3-Halogen-nortricyclane [21,125].



Schema 21

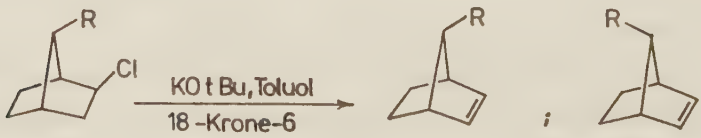
Die Produkte der Protonen-katalysierten Halogenwasserstoff- und Alkohol-Additionen lassen sich schließlich über intermediäre 2-Norbornylkationen (Schema 21, R=H) deuten, die vom Nucleophil an C-1 oder C-2 angegriffen werden können [126].

Schema 21, das die Entstehungsweise der von uns isolierten Reaktionsprodukte-

deutet, unterstreicht die Analogie zwischen HX- und Lewis-Säure-katalysierten RX-Additionen. Wie bei den HX-Additionen entsteht auch hier zunächst das Norbornylkation 55; anders als bei den H^+-Additionen sind nun aber C-1 und C-2 nicht mehr identisch, und der C-1- ist gegenüber dem C-2-Angriff vermutlich aus sterischen Gründen begünstigt, so daß 11 entsteht. Die in geringer Menge entstehenden anti-7-Additionsprodukte 56 lassen sich durch eine 6,1-Hydrid-Wanderung [127] deuten. Bei der Addition der Chlorether 48,49 an Norbornen entstehen schließlich Carbeniumionen 55 (R=CH_2OR'), die eine Cyclisierung zu den Oxoniumionen 58 eingehen können. Anschließende nucleophile Ringöffnung liefert die Produkte 52e,f. Analog der Bildung von 58 wurde die Entstehung von 54 bei der Säure-katalysierten Formaldehyd-Addition an 30 gedeutet [122].

2. Darstellung und Charakterisierung 7-substituierter Norbornene

Behandelt man die 2-Chlornorbornane 11 in siedendem Toluol mit Kalium-tert-butoxid in Gegenwart von 18-Krone-6, erhält man in guten Ausbeuten die syn-7-substituierten Norbornene 50, deren ^{13}C-NMR-Daten in Tab. 33 wiedergegeben sind.



11 50 ; 59

Tab. 33 ^{13}C-NMR chemische Verschiebungen der 7-syn-substituierten Norbornene 50.

	C-1,4	C-2,3	C-5,6	C-7	C-8[a)]	Sonstige
50a	44.51	132.28	25.13	67.90	36.74	21.26 (CH_3), 125.56 (C_p), 127.06, 128.16 (C_o, C_m)
	44.88	132.76	25.61			148.00 (C_i)
50b	45.35	132.29	25.33	60.34	17.72	25.69 (CH_3), 25.85 (CH_3), 124.40, 131.11 (d, s -HC=C(CH_3)$_2$)
50'	45.09	132.78	25.32	64.54	48.53	125.78 (C_p), 127.98, 128.29 (C_o, C_m), 145.34 (C_i)
50''	45.09	132.75	25.32	64.63	47.63	20.93 (CH_3), 127.74, 128.96 (C_o, C_m), 134.98 (C_p), 142.58 (C_i)
50d	45.32	132.38	25.27	61.95	32.76	55.06 (OCH_3), 113.51 (C_m), 129.47 (C_o), 134.72 (C_i), 157.47 (C_p)
50f	43.74	132.38	25.20	59.67	69.25	72.93 (CH_2-Ph), 127.36 (C_p), 127.51, 128.26 (C_o, C_m), 138.82 (C_i)

a) ≙ Kohlenstoff an C-7.

Die Diphenylmethyl-substituierte Verbindung 50' zeigt einen Nuclear Overhauser Effekt zwischen dem Benzhydryl-H und den Vinylwasserstoffen sowie zwischen H-7 und den exo-ständigen Protonen an C-5 und C-6, wodurch die Konfiguration an C-7 eindeutig festgelegt ist.

Verwendet man für die Eliminierungen rohe, nicht umkristallisierte Additionsprodukte, beobachtet man in geringen Mengen Nebenprodukte, denen man aufgrund der Ähnlichkeit der ^{13}C-NMR chemischen Verschiebungen die Struktur 59 zuordnen kann (Tab. 34). Daraus folgern wir, daß es sich bei den Nebenprodukten der Additionen von 1, 26, 29, 46 - 49 an 30 um die anti-Isomeren 56 handelt.

Tab. 34 Differenzen der ^{13}C-NMR-Verschiebungen zwischen syn-7- und anti-7-subst. Norbornenen (δ (50) - δ (59)).

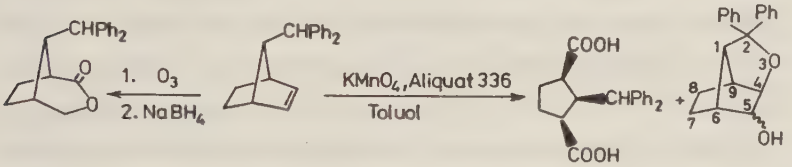
R	C-1, C-4	C-2, C-3	C-5, C-6	C-7
$(p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_2CH$	1.75	- 4.32	2.61	1.79
$(C_6H_5)_2CH$	1.77	- 4.41	3.47	1.76
$(C_6H_5)(CH_3)CH$ a)	1.67	- 4.66	3.82	1.79
CH_3 b)	1.8	- 5.4	4.1	1.4

a) Mittelwert der beiden Diastereomeren. b) Aus Lit. 121).

Die 2-Alkoxy-7-chlormethyl-norbornane 52 werden bei der Behandlung mit Kalium-tert-butoxid nicht verändert.

3. Oxidationen

An der syn-7-Diphenylmethyl-substituierten Verbindung 50' sollten einige Möglichkeiten zur oxidativen Ringöffnung erprobt werden. Während die Ozonolyse mit anschließender oxidativer Aufarbeitung uneinheitliche Produktgemische ergab, erhielten wir durch reduktive Aufarbeitung mit Natriumborhydrid 68% des Lactons 60, das im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1730 cm^{-1} aufweist.



60 (68%) 50' 51' (61%) 61 (13%)

Die Phasen-Transfer-katalysierte Oxidation von 50' mit Kaliumpermanganat lieferte dagegen die all-cis-Dicarbonsäure 51' in 61% Ausbeute. Daneben entstand der in wäßrigem Alkali unlösliche tricyclische Ether 61, dessen Konstitution durch Analyse der Protonenkopplungen im ^{1}H-NMR ermittelt wurde. Es gelang jedoch nicht, einen eindeutigen Beweis für die Orientierung der OH-Gruppe zu finden.

4. Schlußfolgerungen

Die Lewis-Säure-katalysierte Addition S_N1-reaktiver Alkylhalogenide an

Norbornen und anschließende Chlorwasserstoff-Eliminierung stellt einen einfachen Zugang zu syn-7-substituierten Norbornenen dar, der sich noch direkter gestalten läßt, wenn man auf die Isolation und Reinigung der Zwischenstufe verzichtet. In diesem Fall enthalten die Produkte jedoch ca. 10% der entsprechenden anti-Isomeren.

Die komplexen Produktgemische, die bei der Umsetzung mit tert-Butylchlorid oder Adamantylchlorid erhalten wurden, zeigen die Grenzen der Methode: Nur Verbindungen, die eine größere Ionisationsfähigkeit als tert-Alkylhalogenide besitzen, lassen sich glatt an Norbornen addieren. Zwar finden sich in den mit tert-Alkylhalogeniden erhaltenen Produktgemischen, in Übereinstimmung mit früheren Voraussagen [39,44], Hinweise auf das Vorliegen von 1:1-Produkten, doch sind die für die Additionen erforderlichen Reaktionsbedingungen so scharf, daß vielfältige Umlagerungen im Norbornan-Teil die synthetische Nutzbarkeit einschränken.

Neben 50f mit dem leicht abspaltbaren Benzylrest dürften vor allem Allylierungsprodukte, wie 50b als Synthesebausteine von Interesse sein, weil hieraus durch oxidative Spaltung Cyclopentanderivate 51 mit R= CH_2-CO_2H, CH(Alkyl)-CO_2H und $C(Alkyl)_2$-CO_2H zugänglich werden sollten.

F. Vergleich der Carbeniumionen-Additionen mit anderen elektrophilen Reaktionen an Alkene

Für den Angriff eines Elektrophils auf eine CC-Doppelbindung sind zwei extreme Situationen denkbar (Schema 22): a) Das Elektrophil nähert sich

einem Ende der Doppelbindung, so daß ein unverbrücktes Carbeniumion entsteht.
b) Der elektrophile Angriff erfolgt auf die Mitte des π-Systems, wobei ein symmetrisch verbrücktes Kation erhalten wird.

Schema 22

1. Kinetische Befunde

Der Einfluß von Methyl-Gruppen auf die Geschwindigkeit von elektrophilen Additionen wurde früher von Ruasse, Dubois und Argile als Kriterium zur Unterscheidung von cyclischen und acyclischen Übergangszuständen verwendet 64).

α-Substituenten-Effekte

Substituenten, die eine positive Ladung in α-Stellung stabilisieren, bewirken eine starke Erhöhung der Alken-Reaktivität bei Säure-katalysierten Hydratisierungen, in Einklang mit einem nicht verbrückten, carbeniumionenartigen Übergangszustand (Tab. 35).

Tab. 35 Einfluß eines α-Substituenten auf die Alken-Reaktivität bei elektrophilen Additionen.

	3d	3s	3z	3f	3bb	Lit.
$Ph_2CHCl/ZnCl_2$-Et_2O/ CH_2Cl_2/-70 bzw. -78°C	1.00	$3.01 \cdot 10^3$	$3.73 \cdot 10^5$	$5.80 \cdot 10^5$	-	diese Arbeit
$Tol_2CHCl/ZnCl_2$-Et_2O/ CH_2Cl_2/-70°C	1.00	$7.97 \cdot 10^3$	$1.77 \cdot 10^6$	$3.17 \cdot 10^6$ a)	$10^6 - 10^7$	diese Arbeit
aq. H_2SO_4, 25°C	1.00 b)	$1.56 \cdot 10^2$	$1.34 \cdot 10^4$ c)	$1.56 \cdot 10^5$	$8.40 \cdot 10^7$ d)	30
Br_2, MeOH, 25°C	1.00	3.80	-	92.3	-	64
NOCl, $CHCl_3$, 0°C	1.00 e)	4.31	-	47.1	-	11
2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$-SCl, CH_3CO_2H, 30°C	1.00 e)	0.66	-	3.39	-	11
PhSeCl, CH_2Cl_2, 25°C	1.00	$1.81 \cdot 10^{-3}$	-	0.772	0.916	2

a) 2-Methyl-1-penten; b) in Lit. 30 wird $k_2 = 4.95 \cdot 10^{-6}$ l $mol^{-1}s^{-1}$ angegeben; hier verwenden wir den von den Autoren später 73) verwendeten Wert von $2.38 \cdot 10^{-5}$ l $mol^{-1}s^{-1}$; c) Lit. 73; d) Lit. 67; e) 1-Buten.

Bei Bromierungen und Nitrosylierungen, die über verbrückte Übergangszustände verlaufen, ist die positive Ladung auf mehrere Zentren verteilt und die Beschleunigung durch α-Substituenten schwächer. Einen noch geringeren Effekt findet man bei Sulfenylierungen und Selenylierungen, bei denen der Alken-Teil im Übergangszustand kaum positive Ladung trägt, da sie auch in den intermediären Episulfoniumionen und Episelenuraniumionen weitgehend auf dem Heteroatom lokalisiert ist.

Tab. 35 zeigt, daß der Effekt von α-Substituenten auf die relative Alken-Reaktivität bei Carbeniumionen-Additionen ähnlich stark ausgeprägt ist wie bei Säure-katalysierten Hydratisierungen.

Dieser Befund zeigt ebenso wie die Reaktionskonstante $\rho^+ = -4.99$, die bei der Addition des p-Ditolylmethyl-Kations an Ring-substituierte Styrole beobachtet wurde, daß im Übergangszustand der Additionsreaktion die positive Ladung stark auf das höher substituierte Alken-Kohlenstoffatom übertragen ist.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Protonierungen und Carbeniumionen-Additionen zeigt sich jedoch in der relativen Reaktivität von Styrol, Isopren und Isobuten. Gegenüber Carbeniumionen unterscheiden sich diese Verbindungen um weniger als einen Faktor von 4, während bei Säure-katalysierten Hydratisierungen Styrol 1000 mal und Isopren etwa 10 mal weniger reaktiv als Isobuten sind. Eine effektivere Stabilisierung von Carbeniumionen mit stark lokalisierter Ladung gegenüber Systemen mit delokalisierter Ladung bei Verwendung von Wasser anstelle von Dichlormethan als Reaktionsmedium könnte eine Ursache dafür sein.

β-Substituenten-Effekte

Im Gegensatz zu Säure-katalysierten Hydratisierungen bewirkt eine Methyl-Gruppe am angegriffenen Vinyl-Kohlenstoffatom bei Carbeniumionen-Additionen im allgemeinen eine deutliche Erhöhung der Alken-Reaktivität (Tab. 36). Einen ähnlichen Effekt beobachtet man für Elektrophile, die über verbrückte Übergangszustände reagieren (Br_2, NOCl, ArSCl). Die Erniedrigung der Reaktivität durch α- und β-Methyl-Gruppen bei Selenylierungen zeigt, daß die elektronische Beschleunigung durch die sterische Hinderung überkompensiert wird.

Während der beschleunigende Effekt von β-Methyl-Gruppen bei Carbeniumionen-Additionen auch an reaktiveren Systemen beobachtet wird (β,β-Dimethylallyltrimethylsilan ist gegenüber dem Benzhydryl-Kation etwa 20 mal reaktiver als Allyltrimethylsilan) ist er für Alkene, die zu resonanzstabilisierten Carbeniumionen führen, nur schwach ausgeprägt. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei Bromierungen gefunden. Die im Vergleich zu Styrol allgemein geringere Reaktivität von cis-β-Methylstyrol ist auf eine sterische Hinderung der Resonanz zurückzuführen.

Im Gegensatz zu unseren Untersuchungen bei -78°C bzw. -70°C finden Marcuzzi, Melloni und Modena [34], daß bei 40°C eine β-Methyl-Gruppe die Reaktivität von Styrol gegenüber dem Benzhydrylkation vermindert (Tab. 35). Diese Beobachtung unterstützte die Schlußfolgerung, daß Carbeniumionen-Additionen ähnlich wie Protonierungen über nicht verbrückte Übergangszustände verlaufen. Die verlangsamende Wirkung der β-Methyl-Gruppe wurde sterischen Effekten zugeschrieben.

Tab. 36 Einfluß eines β-Substituenten auf die Alken-Reaktivität bei elektrophilen Additionen.

	$\frac{k_{\diagup\!=}}{k_{=}}$	$\frac{k_{\diagup\!\!\diagup}}{k_{=}}$	$\frac{k_{\diagup\!=\!\diagdown}}{k_{=}}$	$\frac{k_{\diagup\!=\!\diagup Ph}}{k_{=Ph}}$	$\frac{k_{\diagup Ph}}{k_{=Ph}}$	Lit.
$Ph_2CHCl/ZnCl_2$-Et_2O/ CH_2Cl_2/-78°C	33.6	22.7	52.6	4.37	$9.75 \cdot 10^{-2}$	diese Arbeit
$Tol_2CHCl/ZnCl_2$-Et_2O/ CH_2Cl_2/-70°C	5.54	9.27	24.1 a)	1.16	$4.01 \cdot 10^{-2}$	diese Arbeit
$Ph_2CHCl/ZnCl_2$/40°C	-	-	-	0.104	0.0136	34
aq. H_2SO_4, 25°C	14.8 b)	35.0 b)	0.579	0.301	$2.90 \cdot 10^{-2}$ d)	30
	0.709 c)	1.68 c)				
F_3CCO_2H, 25°C	-	-	-	$4.50 \cdot 10^{-2}$	$4.90 \cdot 10^{-2}$	70
Cl_2, ohne Solvens, -9°C	50 e)	63 e)	$1.90 \cdot 10^{2}$	-	-	128
Br_2, MeOH, 25°C	32.3	59.1	34.8 f)	2.11	0.518	64
$2,4(NO_2)C_6H_3SCl$/ CH_3CO_2H, 30°C	2.1 e)	19 e)	4.6	-	-	11
PhSeCl, CH_2Cl_2, 25°C	0.238	0.428	0.557	0.315	0.205	2

a) $k_{\diagup\!=}$ / $k_{\diagup\!=\!\diagdown_f}$ b) für $k_{\diagup\!=}$ = $0.238 \cdot 10^{-8}$ l $mol^{-1}s^{-1}$, Lit. 30; c) Für $k_{\diagup\!=}$ = $0.495 \cdot 10^{-7}$ l $mol^{-1}s^{-1}$, Lit. 73; d) Lit. 73; e) $k_{\diagup\!=\!\diagdown}$ / $k_{\diagup\!=\!\diagup}$; f) Lit. 20.

Durch direkte kinetische Messungen der Additionsgeschwindigkeit von Diarylcarbeniumionen an Alkene konnte R. Schneider zeigen, daß die Erhöhung der Alken-Reaktivität bei Carbeniumionen-Additionen durch β-Methyl-Gruppen auf einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie beruht, während die Aktivierungsentropie zu negativeren Werten verschoben wird [129]. Die von den italienischen Autoren beobachtete geringere Reaktivität von trans-Phenylpropen gegenüber Styrol läßt sich daher durch das Überwiegen des $T\Delta\Delta S^{\neq}$ Terms bei 40°C erklären.

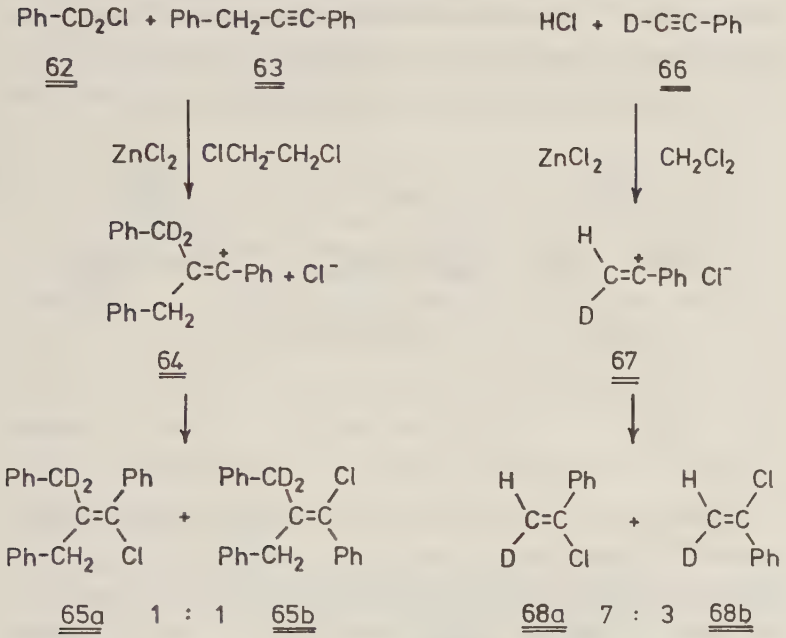
Die starke Reaktionsbeschleunigung durch α-Methyl-Gruppen (≈ 10^4) und die geringe Beschleunigung durch β-Methyl-Gruppen (1 - 50) deutet auf einen partiell verbrückten Übergangszustand für Carbeniumionen-Additionen hin, bei dem das α-Kohlenstoffatom einen Großteil der positiven Ladung trägt.

2. Stereochemische Befunde

In Kap. 1 wurde gezeigt, daß anti-Selektivität resultiert, wenn stufenweise elektrophile Additionen über verbrückte Zwischenstufen verlaufen. Ionenpaar-Mechanismen bei der Addition von Halogenwasserstoffen an Alkene führen zu einem hohen Anteil an syn-Additionsprodukten (siehe auch S. 56).

Marcuzzi und Melloni fanden, daß Carbeniumionen-Additionen an Alkine über Vinyl-Kationen als Zwischenstufen verlaufen, die vom Nucleophil bevorzugt von der sterisch weniger behinderten Seite angegriffen werden [130]. Durch das in Schema 23 skizzierte Experiment konnten sie zeigen, daß Carbeniumionen mit Alkinen zu einem freien, nicht verbrückten Vinyl-Kation reagieren, das mit gleicher Wahrscheinlichkeit von beiden Seiten vom Nucleophil angegriffen wird. Dagegen führt die Chlorwasserstoff-Addition an Alkine zur bevorzugten

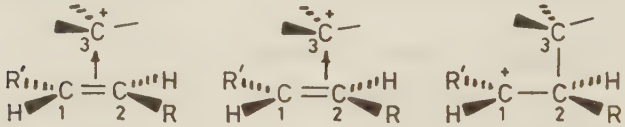
Bildung des syn-Additionsprodukts, was auf die Beteiligung von Ionenpaaren hinweist.



Schema 23

Im Gegensatz zu diesen Befunden finden wir bei den Lewis-Säure-katalysierten Additionen von Diarylmethylchloriden an Alkene die überwiegende Bildung von anti-Additionsprodukten, was zusammen mit den relativen Reaktivitätsdaten auf die Bildung partiell verbrückter Zwischenstufen hinweist.

Entsprechen diese Zwischenstufen Dewar's π-Komplexen? Nein, wenn man diese π-Komplexe als Spezies in tiefen Energieminima ansieht, da diese Annahme nicht die Bildung von Umlagerungsprodukten bei den Additionen an die 2-Butene erklärt. Ja, wenn man π-Komplexe als Zwischenstufen auf einer flachen Energie-Hyperfläche betrachtet. Die π-Komplexe werden je nach dem Substitutionsmuster mehr oder weniger symmetrisch sein (69, 70).



69 70 71

Ein unsymmetrischer π-Komplex (70) und ein durch nicht vertikale Hyperkonjugation [131] stabilisiertes klassisches Carbeniumion (71) dürften zwei äquivalente Beschreibungen für eine kationische Spezies mit reduziertem C-1 - C-2 - C-3 Bindungswinkel sein.

C. Ausblick

Wie in der vorausgehenden Diskussion gezeigt, sind stereochemische und kinetische Daten der Carbeniumionen-Addition an Alkene mit einem Mechanismus vereinbar, bei dem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein partiell verbrücktes Kation entsteht, das anschließend von einem Nucleophil von der Rückseite irreversibel abgefangen wird. Dieser Mechanismus kann durch

andere mechanistische Experimente überprüft werden.

Beispielsweise wurde zur Unterscheidung zwischen verbrückten und nicht verbrückten Übergangszuständen bei elektrophilen Additionen die relative Reaktivität und Stereochemie der Additionen an Norbornen (30) und 7,7-Dimethylnorbornen (72) herangezogen.

Mit Elektrophilen, die über verbrückte Übergangszustände reagieren, findet man hohe k_{30} / k_{72}-Verhältnisse, wobei 30 die exo-Addukte und 72 überwiegend die endo-Addukte liefert (CCl_2 reagiert überhaupt nicht mit 72 und Phenylsulfenylchlorid zeigt ein k_{30} / k_{72}-Verhältnis von 1820. Bei Reaktionen, die über nicht verbrückte Übergangszustände verlaufen, ist der Vorzug von 30 weniger ausgeprägt, und mit beiden Alkenen werden überwiegend die exo-Addukte erhalten (radikalische Addition von Thiophenol: k_{30} / k_{72} = 30) [4]. Es wäre interessant zu sehen, welches k_{30} / k_{72}-Verhältnis gegenüber carbokationischen Elektrophilen erhalten wird.

Die Umsetzungen mit Allylsilanen eröffneten einen Zugang zu metallorganischen Systemen. Es bietet sich daher an, den Einfluß von weiteren Elementen der 4., 5. und 6. Hauptgruppe auf die Alken-Reaktivität zu untersuchen. Für Allyl-, Dienyl- und aromatische Systeme sind relativ stabile Komplexe mit Übergangsmetallen bekannt, deren Nucleophilie ebenfalls mit in diese Untersuchungen einbezogen werden sollte.

Schließlich sei auf die Bedeutung dieser Reaktionen für das Studium von Reaktivitäts-Selektivitäts Beziehungen hingewiesen. Die zunächst unverständliche Beobachtung, daß das Benzhydryl-Kation 2' mit trans-β-Methylstyrol

4 mal rascher reagiert als Styrol, während beide Alkene etwa gleiche Reaktivität gegenüber dem p-Ditolylmethyl-Kation 2'' besitzen, wurde durch direkte kinetische Messungen von R. Schneider [129] bestätigt und damit begründet, daß die Selektivitätsreihe der Diarylcarbeniumionen für das p-Ditolylsystem die Nullinie schneidet. Messungen zur Aktivierungsenthalpie und Entropie dieser Reaktionen sind bereits im Gange.

H Experimenteller Teil

1. Präparative Umsetzungen

Die Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

IR : Beckmann Acculab 1 und 3

NMR: 60 MHz ^{1}H-NMR: JEOL JNM-C-60-HL, JEOL PMX-60

90 MHz ^{1}H-NMR: Varian EM 390

100 MHz ^{1}H-NMR und 25 MHz ^{13}C-NMR: JEOL JNM-PS-100

200 MHz ^{1}H-NMR und 50 MHz ^{13}C-NMR: Varian XL 200

MS : Varian MAT CH4 und MAT 311 A

UV : Beckmann DU-8

^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen (δ) beziehen sich auf TMS als internen Standard.

Die präparativen MPLC-Trennungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Pumpen : LEWA Dosierpumpe FL 1, Gilson Model 302

Trennsäulen : 30 x 2.5 cm Glassäulen, gefüllt mit LiChroprep Si 60, 15 - 25 µm

Probenaufgabeventil: Rheodyne R 6531 SV

Differentialrefraktometer: Waters R 40 1

Ozonolyse : Fischer Ozon-Generator Modell 503

a) Darstellung der Ausgangsmaterialien

Dichlormethan wurde nach 15 std. Kochen über P_2O_5 destilliert, anschließend

10 - 15 Std. über Blei-Natrium-Legierung gekocht und destilliert. Das als Katalysator fungierende Zinkchlorid-Ether-Gemisch wurde nach Lit. [45] hergestellt und als 20 - 25 proz. Stammlösung von $ZnCl_2$ in Ether/Dichlormethan (v:v = 1:2) aufbewahrt. Methylencyclobutan (3k)[132], 4-Chlorstyrol (3u) [133], 2-Methyl-1-buten-3-in (3aa) [134], 3-Methyl-1-trimethylsilyl-2-buten (3dd) [135], 1-Trimethylsiloxy-cyclohexen (3ee) [136] und 1-Phenyl-1-trimethylsiloxyethen (3ff) [136] sind Literaturpräparate. Die restlichen Alkene sind kommerziell erhältlich.

Die Diarylmethylchloride 1' und 1'' wurden durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Petrolether (Sdp. 40 - 60°C)-Suspension der entsprechenden Diarylmethanole, die durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt wurden, und anschließende Destillation bzw. Umkristallisation aus Petrolether (Sdp. 40 - 60°C) erhalten.

b) Präparative Umsetzungen mit Alkyl-substituierten Alkenen

1) Propen (3d) und Diphenylmethylchlorid (1')

Die nach Lit.[39] durchgeführte Umsetzung liefert neben 5d' mitunter geringe Mengen an 1,1-Diphenyl-1-buten (8d'). Zu seiner quantitativen Bestimmung bei den Konkurrenzexperimenten wurde es analog dem 1,1-Diphenylethylen [137] aus Butansäure-ethylester und Phenylmagnesiumbromid synthetisiert. - ^{1}H-NMR (CCl_4); δ = 1.03 (t, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 2.12 (m; 2 H, CH_2), 6.00 (t, J = 7 Hz; 1 H, Vinyl-H), 7.13 - 7.22 (m; 10 H, Aromaten-H).

2) Propen (3d) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

2.64 g (62.7 mmol) 3d wurden bei -78°C in eine Lösung von 0.52 g (3.8

mmol) $ZnCl_2$ und 0.62 ml Ether in 40 ml CH_2Cl_2 kondensiert. Dazu wurden 2.03 g (8.80 mmol) 1''in 10 ml CH_2Cl_2 getropft und 3.1 d bei -78°C belassen. Die orangerote Lösung wurde auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und durchgeschüttelt. Nach nochmaligem Waschen mit Ammoniaklösung wurde die organische Phase über $CaCl_2$ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Destillation des Rückstandes bei 100 - 110°C / 10 Pa liefert 1.96 g eines 0.3:0.4:1-Gemisches von 8d'', 10d'' und 5d''. Durch präp. Mitteldruckchromatographie (Kieselgel 15 - 20 µm, Petrolether (Sdp. 40 - 50°C), 12.5 ml/min, 7 bar) konnten 8d'' (10%) (t_R = 12.5 min), 10d'' (14%) (zwei Stereoisomere, c-10d'' : t-10d'' ≈ 6 , Lit. [138]), t_R = 13.4 min) und 5d'' (34%) (t_R = 16.7 min) voneinander getrennt werden.

3-Chlor-1,1-bis(4-methylphenyl)butan (5d''): ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.43 (d, J = 6.7 Hz; 3 H, 4-H), 2.13 - 2.40 und 2.23 (m und s; 8 H, 2-H, Ar-CH_3), 3.67 (br. sext, J ≈ 6.6 Hz; 1 H, 3-H), 4.10 (br.t, J = 7.5 Hz; 1 H, 1-H), 6.98 (mc; 8 H, Aromaten-H). - 1,1-Bis(4-methylphenyl)-1-buten (8d''): ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.02 (t, J = 7.6 Hz; 3 H, 4-H), 2.10 (dq, $J_{3,4}$ = 7.6 Hz, $J_{2,3}$ = 7.1 Hz; 2 H, 3-H), 2.28 u. 2.35 (2 s; 6 H, Ar-CH_3), 5.88 (t, J = 7.1 Hz; 1 H, 2-H), 6.80-7.10 (m; 8 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3020 (Aryl-H), 2960, 2920, 2880 (CH), 1512 (Aromaten-Gerüst), 1452, 1181, 1109, 1036, 816, 790 (out of plane) cm^{-1}. - trans-1,6-Dimethyl-3-(4-methylphenyl)-indan (t-10d''): ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.27 (d, J = 6.9 Hz; 1-CH_3), 1.38 - 1.75 (m; 2-H), 2.30 und 2.33 (2s; Ar-CH_3), 2.50 - 2.75 (m; 2-H), 3.30 (mc; 1-H), 4.36 (br.t, J ≈ 7 Hz; 3-H), 6.75 - 7.18 (m; Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 18.3 (q; 1-CH_3), 20.4 und 21.0 (2q; Ar-CH_3), 45.0 (t; C-2), 48.8 (d; C-1), 53.3 (d; C-3) und weitere Signale im Aromatenbereich. - cis-1,6-Dimethyl-3-(4-methylphenyl)-indan (c-10d''): ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ =

1.34 (d, $\underline{J}$ = 6.79 Hz; 3 H, 1-CH_3), 1.60 (mc; 1 H, 2-H), 2.33 und 2.35 (2s; 6 H, Ar-CH_3), 2.68 (mc; 1 H, 2-H'), 3.13 (m; 1 H, 1-H), 4.15 (dd, $\underline{J}_{1,2}$ = 7.56 Hz; $\underline{J}_{1,2'}$ = 10.7 Hz; 1 H, 3-H), 6.77 und 6.94 (AB-System, $\underline{J}$ = 7.8 Hz; 2 H, 4-H, 5-H), 7.03 - 7.18 (m; 5 H, Aromaten-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 19.1 (q; 1-CH_3), 21.0 und 21.4 (2q; Ar-CH_3), 38.2 (d; C-1), 46.9 (t; C-2), 49.9 (d; C-3), 123.5, 124.3, 127.1, 128.2, 129.1 (5d, C-4, C-5, C-7, 3-Phenyl-C_o, C_m), 135.7, 136.1, 142.0, 144.2, 148.9 (5s; C-6, C-8, C-9, 3-Phenyl-C_p, C_i).

3. Isobuten (3f) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

60 ml absol. CH_2Cl_2 wurden auf -78°C gekühlt, 1.80 g (32.1 mmol) 3f einkondensiert und mit einer Lösung von 0.259 g (1.90 mmol) $ZnCl_2$ in 0.31 ml Ether und 0.62 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurde eine Lösung von 2.10 g (9.10 mmol) 1'' in 20 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 30 min getropft. Nach weiteren 30 min wurde auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Destillation (120 - 130°C (Bad)/ 0.13 Pa) ergab 2.49 g (95%) 3-Chlor-3-methyl-1,1-bis(4-methylphenyl)butan (5f'') als farblose Flüssigkeit, die beim Aufbewahren im Kühlschrank zu einer farblosen Masse erstarrte. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.37 (s; 6 H, $(CH_3)_2C$), 2.23 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.53 (d, $\underline{J}$ = 6 Hz; 2 H, 2-H), 4.27 (t, $\underline{J}$ = 6 Hz; 1 H, 1-H), 6.80 - 7.23 (m; 8 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3020, 3000 (Aryl-H), 2960, 2920, 2860 (CH), 1510 (Aromaten-Gerüst), 1450, 1390, 1370, 1200, 1100, 1020, 840, 800, 760 (out of plane), 730 cm^{-1}. - MS (70 eV): $\underline{m/z}$ = 288, 286 (1.2%, 3.5%, M^+), 250 (8), 235 (14), 196 (17), 195 (100), 180 (15), 166.2 (m^*, 195 -> 180), 165 (19), 151.3 (m^*, 180 -> 165), 143 (15).

$C_{19}H_{23}Cl$ (286.9) Ber. C 79.56 H 8.08 Gef. C 79.39 H 8.17

4. 2-Methyl-1-buten (3g) und Diphenylmethylchlorid (1')

Zu einer Lösung von 2.2 g (16 mmol) $ZnCl_2$ in 2.7 ml Ether und 35 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C 4.0 g (20 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 gegeben und anschließend innerhalb von 1 h 2.8 g (40 mmol) 3g in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 1h wurde die gelbe Lösung wie oben aufgearbeitet, wobei man 5.1 g einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit erhielt, deren Destillation 4.8 g (89%) 3-Chlor-3-methyl-1,1-diphenylpentan (5g') als farbloses Öl mit Sdp. 100 - 112°C (Bad)/ 0.1 Pa lieferte. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.92 (verzerrtes t; 3 H, 5-H), 1.27 (s; 3 H, 3-CH_3), 1.7 (mc; 2 H, 4-H), 2.58 (d, J = 6.0 Hz; 2 H, 2-H), 4.33 (t, J = 6.0 Hz; 1 H, 1-H), 7.20 (mc; 10 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3070, 3040 (Aryl-H), 3010, 2960, 2920, 2860 (CH), 1590 (Aromaten-Gerüst), 1490, 1440, 1370 (CH_3-Def.), 1070, 1020, 910, 800, 790, 690 (out of plane) cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 236 (M^+-HCl, 4%), 207 (13), 168 (15), 167 (100), 166 (10), 165 (25), 152 (17), 129 (14), 91 (11).

$C_{18}H_{21}Cl$ (272.8) Ber. C 79.24 H 7.76 Gef. C 78.90 H 8.15

5. 2-Methyl-1-buten (3g) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Eine Lösung von 1.10 g (15.7 mmol) 3g in 50 ml CH_2Cl_2 wurde auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.556 g (4.08 mmol) $ZnCl_2$ in 0.66 ml Ether und 1.33 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dann wurden innerhalb von 15 min 3.00 g (13.0 mmol) 1'' in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 3 h wurde die gelbe Lösung wie oben aufgearbeitet. Vakuumdestillation ergab 3.57 g (91%) 3-Chlor-3-methyl-1,1-bis(4-methylphenyl)pentan (5g'') als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 110 - 120°C (Bad)/ 0.13 Pa. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.90 (verzerrtes t, J = 7 Hz; 3 H, 5-H), 1.27 (s; 3 H, 3-CH_3), 1.58 (mc; 2 H, 4-H), 2.23 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.53 (d, J = 6 Hz; 2 H, 2-H), 4.23 (t, J = 6 Hz; 1 H, 1-H), 6.80 - 7.20 (m; 8 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3040, 3000

(Aryl-H), 2940, 2900 (CH), 1500 (Aromaten-Gerüst), 1450, 1380 (CH_3-Def.), 1170, 1100, 1030, 1010, 790 (out of plane), 750, 720 cm^{-1}.

$C_{20}H_{25}Cl$ (300.9) Ber. C 79.84 H 8.38 Gef. C 80.05 H 8.14

6. 2-Methyl-1-penten (3h) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Zu 1.60 g (19.0 mmol) 3h in Gegenwart von 0.52 g (3.8 mmol) $ZnCl_2$ und 0.62 ml Diethylether in 50 ml CH_2Cl_2 tropfte man bei -78°C 3.00 g (13.0 mmol) 1'' in 20 ml CH_2Cl_2. Nach 30 min wurde die gelb gefärbte Lösung wie oben aufgearbeitet und lieferte 3.73 g (91%) 3-Chlor-3-methyl-1,1-bis(4-methylphenyl)hexan (5h'') als farblose, viskose Flüssigkeit mit Sdp. 125 - 130°C (Bad)/ 0.5 Pa. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.6 - 1.0 (m; 3 H, 6-H), 1.27 (s; 3 H, 3-CH_3), 1.47 - 1.70 (m; 4 H, 4-H, 5-H), 2.27 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.52 (d, J = 6.0 Hz; 2 H, 2-H), 4.22 (t, J = 6.0 Hz; 1 H, 1-H), 7.05 (me; 8 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3020 (Aryl-CH), 2980, 2940, 2880 (CH), 1510 (Aromaten-Gerüst), 1450, 1380 (CH_3-Def.), 1180, 1110, 1100, 1010, 830, 800 (out of plane), 750, 730 cm^{-1}.

$C_{21}H_{27}Cl$ (314.9) Ber. C 80.10 H 8.64 Gef. C 80.18 H 8.55

7. 2-Methyl-2-buten (3i) und Diphenylmethylchlorid (1')

Zu 3.01 g (42.9 mmol) 3i in 30 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C zuerst eine Lösung von 0.80 g (5.9 mmol) $ZnCl_2$ in 1.0 ml Diethylether und 2.0 ml CH_2Cl_2 und dann innerhalb von 15 min 4.29 g (21.2 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 3 h wurde wie oben aufgearbeitet, wobei 5.41 g eines Rückstands erhalten wurden, der erstarrte. Umkristallisation aus n-Pentan lieferte 5.12 g (89%) 3-Chlor-2,3-dimethyl-1,1-diphenylbutan (5i') als farblose

Rhomboeder mit Schmp. 56 - 57°C. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.97 (d, J = 7.3 Hz; 3 H, 2-CH_3), 1.35 (s; 3 H, 4-H), 1.48 (s; 3 H, 3-CH_3), 2.73 (quint, J = 7.1 Hz; 1 H, 2-H), 4.27 (d, J = 7.3 Hz; 1 H, 1-H), 7.00 - 7.33 (m; 10 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3060, 3020 (Aryl-H), 2990, 2940, 2900 (CH), 1590 (Aromaten-Gerüst), 1490, 1450 (CH_3-Def.), 1390, 1380, 1360, 1300, 1290, 1250, 1210, 1180, 1160, 1120, 1100, 1070, 1030, 1000, 920, 890, 850, 820, 800, 750, 740, 700 (out of plane), 640, 620 cm^{-1}. - MS (96 eV): m/z = 274, 272 (0.9%, 3%, M^+), 236 (1), 221 (1), 195 (2), 168 (42), 167 (100), 166 (13), 165 (33), 152 (17), 91 (10).

$C_{18}H_{21}Cl$ (272.8) Ber. C 79.24 H 7.76 Gef. C 79.28 H 7.70

Versuch mit höherer Konzentration an $ZnCl_2$-Et_2O

Man versetzt 2.7 g (39 mmol) 3i in 30 ml CH_2Cl_2 bei -78°C mit einer Lösung von 2.2 g (16 mmol) $ZnCl_2$ in 2.7 ml Ether und 15.3 ml CH_2Cl_2 und tropft anschließend innerhalb von 20 min 3.5 g (17 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 zu. Gießt man nach 70 min auf konz. wäßr. Ammoniak, erhält man 4.3 g einer farblosen Flüssigkeit, die 5i' und 9i' (3:1) sowie eine Spur an 10i' enthält.

8. 2-Methyl-2-buten (3i) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Zu einer Lösung von 1.24 g (17.7 mmol) 3i 0.259 g (1.90 mmol) $ZnCl_2$ und 0.31 ml Ether in 50 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C innerhalb von 10 min 2.08 g (9.01 mmol) 1'' in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 30 min wurde die gelbe Lösung auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und wie oben aufgearbeitet. Man erhielt eine viskose farblose Masse, die nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum aus 3-Chlor-2,3-dimethyl-1,1-bis(4-methylphenyl)butan (5i'') und 1,1,2,6-Tetramethyl-3-(4-methylphenyl)indan (10i'') im Verhältnis 90 : 10 bestand. Umkristallisation aus Petrolether (Sdp. 40 - 60°C) ergab 1.85 g (68%) 5i'' in

farblosen Säulen mit Schmp. 62 - 64°C. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.93 (d, J = 7.2 Hz; 3 H, 2-CH_3), 1.33 (s; 3 H, 4-H), 1.47 (s; 3 H, 3-CH_3), 2.27 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.68 (quint, J = 7.2 Hz; 1 H, 2-H), 4.15 (d, J = 7.2 Hz; 1 H, 1-H), 6.83 - 7.30 (mc; 8 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3020 (Aryl-CH), 2980, 2920 (CH), 1500 (Aromaten-Gerüst), 1460, 1450, 1390, 1370 (CH_3-Def.), 1120, 1100, 1080, 1010, 840, 810, 800 (out of plane), 750, 710, 640 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 302, 300 (1.4%, 4.1%, M^+), 264 (2.7), 249 (4), 195 (100), 180 (8.6), 179 (5.0), 178 (4), 165 (11).

9. 2,3-Dimethyl-2-buten (3j) und Diphenylmethylchlorid (1')

Zu einer Lösung von 3.60 g (42.8 mmol) 3j 1.95 g (14.3 mmol) $ZnCl_2$ und 2.3 ml Diethylether in 35 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C innerhalb von 20 min 4.07 g (20.1 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 2 h 40 min wurde die Reaktion durch Zusatz von wäßr. Ammoniaklösung abgebrochen. Arbeitete man in der oben beschriebenen Weise auf, erhielt man 5.24 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die nach ^{1}H-NMR-Spektrum aus 1,1,2,2-Tetramethyl-3-phenylindan (10j') und 3-Chlor-2,2,3-trimethyl-1,1-diphenylbutan (5j') im Verhältnis 65:35 bestand. Destillation bei 90 - 95°C (Bad)/ 0.1 Pa lieferte 4.95 g (93%) einer farblosen Flüssigkeit gleicher Zusammensetzung.

Verwendet man nur 40% der oben eingesetzten $ZnCl_2$/Ether-Menge und bricht die Umsetzung nach 1 h ab, bevor 1' vollständig verbraucht ist, erhält man 10j' und 5j' im Verhältnis 44:66. An diesem Gemisch wurden die spektroskopischen Daten von 5j' bestimmt: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.25 (s; 6 H, 2-CH_3), 1.40 (s; 6 H, $(CH_3)_2CCl$), 4.35 (s; 1 H, 4-H, Aromaten-H sind durch die Signale von 10j' überlagert).

1,1,2,2-Tetramethyl-3-phenylindan (10j') wurde in 93% Ausbeute erhalten als das bei -78°C aus 3j und 1' gebildete Produktgemisch vor Auswaschen des Katalysators mit Ammoniak noch 34 h bei 0°C belassen wurde. Farblose Würfel mit Schmp. 62 - 63°C (aus Pentan).

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.50 (s; 3 H, 2-CH_3), 1.03 (s; 3 H, 2-CH_3), 1.10 (s; 3 H, 1-CH_3), 1.23 (s; 3 H, 1-CH_3), 4.20 (s; 1 H, 3-H), 6.95 - 7.20 (m; 9 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 20.78, 20.99, 21.57, 26.09 (4q; CH_3), 47.51, 50.24 (2s; C-1, C-2), 59.21 (d; C-3), 122.01, 124.80, 125.98, 126.35, 126.80 (5 d; 5 Aromaten-C), 127.59, 130.20 (2d; Phenyl-C_o, C_m), 139.27, 142.58, 152.46 (3s; Aromaten-C). - IR (KBr): 3060, 3020 (Aryl-CH), 2960, 2920, 2880, 2860 (CH), 1600 (Aromaten-Gerüst), 1490, 1470, 1450, 1390, 1370, 1360 (CH_3-Def.), 1160, 1130, 1110, 1080, 1020, 780, 750, 740, 720, 700 (out of plane), 680, 650 cm^{-1}. - UV (n-Pentan): λ_{max} (ε) = 272.5 (1100), 265.8 (1200), 259.2 (1000). - MS (96 eV): m/z = 250 (M^+, 78%), 235 (100), 207 (27), 193 (49), 178 (16), 165 (8), 157 (23), 129 (18), 119 (12), 115 (12), 105 (26), 91 (27).

$C_{19}H_{22}$ (250.4) Ber. C 91.14 H 8.86 Gef. C 91.53 H 8.33

10. Methylencyclobutan (3k) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Eine Lösung von 3.98 g (17.2 mmol) 1'' und 1.77 g (26.0 mmol) 3k in 20 ml CH_2Cl_2 wurde innerhalb von 25 min zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 278 mg (2.04 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Ether und 67 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 30 min wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Man erhielt eine farblose, trübe Flüssigkeit, die in Petrolether (Sdp. 40 - 50°C) aufgenommen, über Kieselgel 60 filtriert und anschließend aus Ethanol umkristallisiert wurde: 4.49 g (87%) 1-[2,2-Bis(4-methylphenyl)ethyl]-1-chlorcyclobutan (5k'') in farblosen gestreckten Prismen mit Schmp. 40 - 41°C. -

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.50 - 1.70 (m; 1 H, Cyclobutan-3-H), 1.90 - 2.24 (m; 5 H, Cyclobutan-2,3,4-H), 2.28 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.59 (br. d, J = 7.0 Hz; 2 H, CH_2-CH), 4.35 (t, J = 7.0 Hz; 1 H, $CHAr_2$), 7.07 u. 7.17 (AA'BB'-System, J = 7.9 Hz; 8 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 16.11 (t; Ring-C-3), 20.96 (q; CH_3), 39.10 (t; Ring-C-2,4), 47.14 (d; $CHAr_2$), 48.11 (t; Ethyl-CH_2), 73.50 (s; Ring-C-1), 127.77, 129.04 (2d; Aryl-CH), 135.50 (s; Aryl-C-4), 142.00 (s; Aryl-C-1). - IR (KBr): 3040, 3020 (Aryl-H), 2940, 2920, 2860 (CH), 1510 (Aromaten-Gerüst), 1450, 1420 (CH_3-Def.), 1260, 1230, 1070, 1020, 820, 800 (out of plane), 760, 730 cm^{-1}.

$C_{20}H_{23}Cl$ (298.9) Ber. C 80.38 H 7.76 Gef. C 80.45 H 7.77

11. Methylencyclopentan (31) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Zu einer Lösung von 522 mg (6.36 mmol) 31, 278 mg (2.04 mmol) $ZnCl_2$ und 0.33 ml Ether in 50 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C innerhalb von 30 min 1.03 g (4.46 mmol) 1'' in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 15 min wurde die gelb gefärbte Lösung wie oben aufgearbeitet. Umkristallisation des Rohprodukts aus Petrolether (Sdp. 40 - 45°C) lieferte 1.15 g (82%) 1-[2,2-Bis(4-methylphenyl)ethyl]-1-chlorcyclopentan (51'') in farblosen Nadeln mit Schmp. 40 - 42°C. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.10 - 2.00 (m; 8 H, Ring-H), 2.27 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.58 (d, J = 6.5 Hz; 2 H, CH_2-CH), 4.45 (t, J = 6.5 Hz; 1 H, $CHAr_2$), 6.77 - 7.23 (m; 8 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3080, 3020 (Aryl-H), 2860 (CH_3), 1510 (Aromaten-Gerüst), 1440 (CH_3-Def.), 1380, 1330, 1200, 1130, 1110, 1040, 1020, 970, 950, 850, 810 (out of plane), 770, 740 cm^{-1}. - MS (70eV): m/z = 314, 312 (1, 3%, M^+), 276 (3), 261 (2), 247 (0.3), 233 (0.7), 219 (0.3), 196 (17), 195 (100), 180 (10), 179 (6), 178 (4), 165 (12), 166.2 (m^*, 195 -> 180), 151.3 (m^*, 180 -> 165).

Beim Umkristallisationsversuch aus Ethanol oder Filtration einer Petrolether-Lösung über Kieselgel 60 entsteht aus 5l'' das HCl-Eliminierungsprodukt 2-(1-Cyclopenten-1-yl)-1,1-bis(4-methylphenyl)ethan als farblose Flüssigkeit. ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.43 - 2.33 (br. m; Ring-H), 2.27 (s; Ar-CH_3), 2.73 (br. d, J ~ 8 Hz; 1-H), 4.03 (t, J ~ 8 Hz; $CHAr_2$), 5.17 (br. s; Vinyl-H), 7.00 (mc; Aromaten-H).

12. Methylencyclohexan (3m) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2.61 g (27.1 mmol) 3m in 50 ml CH_2Cl_2 wurden 278 mg (2.04 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 gegeben; dann wurden innerhalb von 15 min 2.44 g (10.6 mmol) 1'' in 30 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 1 h wurde die intensiv gelb gefärbte Lösung in gewohnter Weise aufgearbeitet. Da beim Versuch der Vakuumdestillation (1 Pa) Zersetzung erfolgte, wurde das ölige Rohprodukt in Petrolether (Sdp. 40 - 60°C) gelöst und über eine 10 cm lange (Ø = 1.5 cm) mit Kieselgel 60 gefüllte Säule filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 3.00 g (87%) analysenreines 1-[2,2-Bis(4-methylphenyl)ethyl-1-chlor-cyclohexan (5m'') als farblose viskose Flüssigkeit erhalten. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.83 - 2.00 (m; 10 H, Ring-H), 2.25 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.50 (d, J = 6.0 Hz; 2 H, CH_2-CH), 4.40 (t, J = 6.0 Hz; 1 H, $CHAr_2$), 6.77 - 7.23 (m; 8 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3020 (Aryl-H), 2940, 2860 (CH), 1510 (Aromaten-Gerüst), 1440 (CH_3-Def.), 1250, 1120, 1020, 950, 850, 810, 800 (out of plane), 760, 740 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 328, 326 (0.07%, 0.02%, M^+), 290 (21), 275 (5), 247 (7), 234 (11), 233 (9), 208 (13), 198 (26), 196 (19), 195 (100), 180 (11), 166.2 (m^*, 195 -> 180), 165 (14), 155 (8), 105 (15).

$C_{22}H_{27}Cl$ (326.9) Ber. C 80.83 H 8.33 Gef. C 80.98 H 8.41

13. 1-Methylcyclohexen (3n) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.12 g (11.6 mmol) 3n 278 mg (2.04 mmol) $ZnCl_2$ und 0.33 ml Ether in 40 ml CH_2Cl_2 wurden innerhalb von 15 min 2.00 g (8.67 mmol) 1'' in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 7 h wurde die braungelb gefärbte Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Das dabei erhaltene Öl besteht nach ^{1}H-NMR-Analyse aus 5n'' und Spuren einer Verbindung mit ^{1}H-NMR-Signalen (CCl_4) bei δ = 4.15 (d) und 1.10 (s), die mit dem Indan 10n'' vereinbar wären. Umkristallisation aus Petrolether (Sdp. 40 - 50°C) ergab 2.39 g (84%) 2-[Bis(4-methylphenyl)methyl]-1-chlor-1-methyl-cyclohexan (5n'') in garbenförmigen farblosen Kristallaggregaten mit Schmp. 90 - 91°C. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.10 - 1.40 (m; 6 H, 1-CH_3, Ring-H) überlagert von 1.36 (s), 1.63 (mc; 2 H, Ring-H), 1.80 - 2.26 (m; 3 H, Ring-H), 2.28 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.73 (mc; 1 H, 2-H), 4.45 (d, J = 5.54 Hz; 1 H, Ar_2CH), 7.04 - 7.27 (m; 8 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3020 (Aryl-H), 2980, 2940, 2880 (CH), 1510 (Aromaten-Gerüst), 1450, 1380 (CH_3-Def.), 1150, 1100, 1020, 1010, 850, 800, 790 (out of plane), 760, 710 cm^{-1}.

$C_{22}H_{27}Cl$ (326.9) Ber. C 80.83 H 8.33 Gef. C 80.93 H 8.05

Behandlung von 82 mg (0.25 mmol) 5n'' mit 7.0 mmol Natriumethanolat in 20 ml siedendem Ethanol ergab nach 3 h ein 7:1 Gemisch aus 2-[Bis(4-methylphenyl)methyl]methylencyclohexan und 1-Methyl-6-[bis(4-methylphenyl)methyl-cyclohex-1-en. Da kein 1-Methyl-2-[bis(4-methylphenyl)methyl]-cyclohexan nachzuweisen war, dürfte es sich bei 5n'' um das 1-Isomere handeln.

2-[Bis(p-methylphenyl)methyl]-methylencyclohexan: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.00 - 1.76 (m; Ring-H), 2.00 (mc; 2 H, Cyclohexan-6-H), 2.17 und 2.19 (2s;

Ar-CH_3), 3.00 (mc; 1 H, Cyclohexan-2-H), 4.36 (d, J = 11.9 Hz; 1 H, Ar_2CH), 4.36 und 4.52 (2 mc; 2 H, $=CH_2$), 6.90 - 7.20 (m; Aromaten-H).

1-Methyl-6-[Bis(4-methylphenyl)methyl]-methylencyclohexan: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.00 - 1.76 (m; Ring-H) überlagert von 1.60 (s), 2.22 und 2.25 (2s; Ar-CH_3), 2.78 (m; 1 H, Cyclohexan-6-H), 4.00 (d, J = 7.9 Hz; 1 H, Ar_2CH), 5.34 (mc; 1 H, Cyclohexen-2-H), 6.90 - 7.20 (m; Aromaten-H).

14. Limonen (3p) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Wie für die anderen Additionen beschrieben, erhielt man durch Umsetzung von 1.90 g (14.0 mmol) 3p mit 2.07 g (8.97 mmol) 1'' in Gegenwart von 0.28 g $ZnCl_2$ und 0.3 ml Ether in 50 ml CH_2Cl_2 bei -78°C ein Gemisch der 1:1-Produkte 5pa und 5pb sowie mehrerer stereoisomerer 2:1-Produkte. Durch präparative Mitteldruckchromatographie (LiChroprep Si 60, 15 - 25 µm; Petrolether (40 - 60°C): Ether = 100:1 (v:v)) ließen sich 5pa und 5pb abtrennen. Vermutlich handelt es sich bei 5pa um ein Diastereomerengemisch, während das kristalline 5pb sterisch einheitlich sein dürfte.

4-[1-Chlor-1-methyl-3,3-bis(4-methylphenyl)propyl]-1-methyl-1-cyclohexen (5pa): Farbloses Öl. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.23 (s; 3 H, H_3C-CCl), 1.37 - 2.23 (m; Cyclohexen-H, 4-H, 5-H, 6-H), 1.60 (br.s; H_3C-C=), 2.27 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.40 (d, J = 6 Hz; 2 H, CH_2-CCl), 4.27 (t, J = 6 Hz; 1 H, $CHAr_2$), 5.27 (mc; 1 H, Vinyl-H), 7.00 (mc; 8 H, Aromaten-H). - MS (70 eV): m/z = 368, 366 (2.5%, 7%, M^+), 331 (3), 330 (5), 315 (0.5), 247 (1.5), 235 (11), 208 (7), 195 (100), 180 (8), 165 (9).

2-[Bis(4-methylphenyl)methyl]-1-chlor-1-methyl-4-(1-methylethenyl)cyclohexan (5pb): Farblose Nadeln mit Schmp. 106 - 108°C (aus Petrolether). ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.18 (s; 3 H, 1-CH_3), 1.30 (s; 3 H, H_3C-C=), 1.43 - 2.10 (m; 7 H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H), 2.23 (s; 6 H, Ar-CH_3), 3.03 (br. d, J = 10 Hz; 1 H, 2-H), 3.87 (d, J = 10 Hz; 1 H, Ar_2CH), 4.48 (br.s; 2 H, $=CH_2$), 6.87 - 7.27 (m; 8 H, Aromaten-H). - MS (70 eV): m/z = 368, 366 (3%, 8%, M^+), 330 (1.4), 315 (0.3), 262 (0.3), 230 (0.6), 195 (100), 180 (7), 165 (8).

c) Umsetzungen mit konjugierten Alkenen

1. 4-Methylstyrol (3r) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Zu einer Lösung von 207 mg (0.897 mmol) 1'', 259 mg (1.90 mmol) $ZnCl_2$ und 0.31 ml Ether in 40 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C innerhalb von 15 min eine Lösung von 108 mg (0.914 mmol) 3r in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 1 h wurde auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen, mit Ammoniak gewaschen, getrocknet ($CaCl_2$) und i. Vak. eingeengt. Vakuumdestillation 150 - 175°C (Bad)/ 0.13 Pa ergab 249 mg (80%) 1-Chlor-1,3,3-tris(4-methylphenyl)propan (5r'') als farblose sehr viskose Flüssigkeit. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.27 (s; 6 H, CH_3), 2.29 (s; 3 H, CH_3), 2.63 (mc; 2 H, 2-H), 3.93 (dd, J = 7.2 Hz, J = 8.4 Hz; 1 H, 3-H), 4.47 (dd, J = 6.8 Hz, J = 7.8 Hz; 1 H, 1-H), 6.83 - 7.13 (m; 12 H, Aromaten-H).

Führt man die Reaktion in 4-fach höherer Konzentration durch oder tropft man 3r und 1'' gemeinsam zur $ZnCl_2$-Lösung, so erhält man neben 5r'' erhebliche Mengen an Polymeren.

2) Styrol (3s) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.81 g (17.4 mmol) 3s in 50 ml

CH_2Cl_2 wurde eine Lösung von 0.56 g (4.1 mmol) $ZnCl_2$ in 0.67 ml Ether und 1.33 ml CH_2Cl_2 gegeben und dann innerhalb von 15 min 3.01 g (13.0 mmol) 1'' in 10 ml absol. CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 2.5 h wurde die gelbrot gefärbte Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Destillation des Rückstands 155 - 165°C (Bad)/ 0.13 Pa lieferte 3.66 g (84%) 1-Chlor-3,3-bis(4-methylphenyl)-1-phenylpropan (5s''), das beim Umkristallisieren aus Ethanol farblose Säulen mit Schmp. 48 - 49°C ergab. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.30 (s; 6 H, CH_3), 2.75 (mc; 2 H, 2-H), 4.05 (dd, J = 7.2 Hz, J = 8.5 Hz; 1 H, 3-H), 4.63 (dd, J = 6.3 Hz, J = 8.4 Hz; 1 H, 1-H), 7.00 - 7.30 (m; 13 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3080, 3000 (Aryl-H), 2900, 2840 (CH), 1500 (Aromaten-Gerüst), 1480, 1440, 1410, 1240, 1170, 1110, 1010, 920, 800, 750, 740, 710, 690 (out of plane) cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 336, 334 (34%, 100%, M^+), 298 (33), 297 (3), 283 (39), 195 (79).

$C_{23}H_{23}Cl$ (334.9) Ber. C 82.49 H 6.92 Gef. C 82.43 H 6.95

3. 4-Fluorstyrol (3t) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.56 g (4.1 mmol) $ZnCl_2$ in 0.67 ml Ether und 1.3 ml CH_2Cl_2 wurden innerhalb von 15 min 698 mg (5.72 mmol) 3t und 1.00 g (4.33 mmol) 1'' in 20 ml CH_2Cl_2 gemeinsam getropft. Die gelbrote Lösung wurde nach 2 h wie beschrieben aufgearbeitet. Vakuumdestillation 160 - 170°C (Bad)/ 0.1 Pa ergab 1.17 g (77%) 1-Chlor-1-(4-fluorphenyl)-3,3-bis(4-methylphenyl)propan (5t'') als farblose, sehr zähe Flüssigkeit, die aus Petrolether (Sdp. 40 - 60°C) 1.04 g (68%) farblose Spieße mit Schmp. 63 - 64°C ergab. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.30 (s; 6 H, CH_3), 2.47 - 2.80 (m; 2 H, 2-H), 3.97 (dd, J = 8.2 Hz, J = 7.0 Hz; 1 H, 3-H), 4.53 (t, J = 7.0 Hz; 1 H, 1-H), 6.73 - 7.33 (m; 12 H, Aromaten-H). - IR (KBr):

3040, 3000 (Aryl-H), 2900, 2880 (CH), 1600, 1500 (Aromaten-Gerüst), 1450 (CH-Def.), 1290, 1210 (CF), 1150, 1090, 1010, 870, 830, 810, 790, 740, 720 (out of plane), 610 cm^{1}.

$C_{23}H_{22}ClF$ (352.9) Ber. C 78.29 H 6.28 Gef. C 78.01 H 6.34

4. 4-Chlorstyrol (3u) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

1016 mg (4.40 mmol) 1'' und 824 mg (5.95 mmol) 3u wurden in 20 ml absol. CH_2Cl_2 gelöst und innerhalb von 20 min zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 278 mg (2.04 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung, die sich zunächst intensiv gelb färbt und nach einigen Minuten wieder verblaßt, wurde nach 1.5 h wie oben beschrieben aufgearbeitet. Vakuumdestillation 165 - 175°C (Bad)/ 0.13 Pa ergab 1549 mg (95%) 1-Chlor-1-(4-chlorphenyl)-3,3-bis(4-methylphenyl)propan (5u'') als farblose Flüssigkeit.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.27 (s; 6 H, CH_3), 2.47 - 2.77 (m; 2 H, 2-H), 3.97 (br. t, $J \approx 7.9$ Hz; 1 H, 3-H), 4.52 (br.t, $J \approx 7.2$ Hz; 1 H, 1-H), 7.05 (s; 8 H, Aromaten-H), 7.17 (s; 4 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3040 (Aryl-H), 2940 (CH), 1510, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1410, 1250, 1090, 1010, 820, 800, 760, 730, 720 (out of plane) cm^{-1}.

$C_{23}H_{22}Cl_2$ (369.3) Ber. C 74.80 H 6.00 Gef. C 74.71 H 6.04

5. 4-Bromstyrol (3v) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

1.00 g (4.33 mmol) 1'' und 1.24 g (6.77 mmol) 3v wurden in 20 ml absol. CH_2Cl_2 gelöst und innerhalb von 15 min zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.56 g (4.1 mmol) $ZnCl_2$ in 0.67 ml Ether und 1.3 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 2 h wurde die gelb gefärbte Lösung wie oben aufgearbeitet. Vakuumdestillation (160 - 170°C (Bad)/ Pa 0.1) lieferte 1.56 g (87%) 1-(4-Bromphe-

nyl)-1-chlor-3,3-bis(4-methylphenyl)propan (5v'') als farblose, glasartig erstarrende Masse, deren Umkristallisation nicht gelang. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.30 (s; 6 H, CH_3), 2.43 - 2.77 (m; 2 H, 2-H), 3.93 (dd, J = 7.2 Hz, J = 8.2 Hz; 1 H, 3-H), 4.47 (t, J = 7.2 Hz; 1 H, 1-H), 7.10 und 7.39 (AA'BB'-System, J = 8.0 Hz; 4 H, Aromaten-H), 7.00 (s; 8 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3120, 3080, 3040 (Aryl-H), 2940, 2880 (CH), 1600, 1520 (Aromaten-Gerüst), 1490, 1450, 1410, 1250, 1190, 1110, 1070, 1010, 930, 880, 810, 770, 730, 720 (out of plane), 610 cm^{-1}.

$C_{23}H_{22}BrCl$ 413.8 Ber. C 66.76 H 5.36 Gef. C 66.71 H 5.41

6. 3-Nitrostyrol (3w) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Eine Lösung von 2.09 g (9.06 mmol) 1'' in 50 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit einer Lösung von 1.55 g (11.4 mmol) $ZnCl_2$ in 1.9 ml Ether und 3.7 ml CH_2Cl_2 versetzt. Zur orange gefärbten Lösung wurden innerhalb von 20 min 2.02 g (13.5 mmol) 3w in 10 ml CH_2Cl_2 getropft und anschließend auf -30°C aufgewärmt. Nach 53 h bei -30°C wurde die orange gefärbte Lösung wie beschrieben aufgearbeitet. Vakuumdestillation (170 - 200°C (Bad)/ 1 Pa) ergab 3.07 g (89%) 1-Chlor-3,3-bis(4-methylphenyl)-1-(3-nitrophenyl)propan (5w'') als schwach gelb gefärbte sehr viskose Flüssigkeit. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.18 (s; 6 H, CH_3), 2.65 (mc; 2 H, 2-H), 4.00 (t, J = 7.8 Hz; 1 H, 3-H), 4.62 (t, J = 7.1 Hz; 1 H, 1-H), 6.95 und 7.00 (2s; 8 H, Aromaten-H), 7.10 - 8.10 (m; 4 H, Aromaten-H).

7. Isopren (3z) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Eine Lösung von 857 mg (12.6 mmol) 3z in 40 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit einer Lösung von 0.28 g (2.0 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurden innerhalb von 15 min 2.09 g (9.06 mmol) 1''

in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 7 h wurde auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und wie oben aufgearbeitet. Vakuumdestillation (150 -160°C (Bad)/0.1 Pa) ergab 2064 mg einer schwach gelblichen Flüssigkeit von leicht verunreinigtem 12''. Redestillation (130 - 135°C (Bad)/ 0.1 Pa) lieferte 2050 mg (76%) reines 1-Chlor-3-methyl-5,5-bis(4-methylphenyl)-2-penten (12'') als farblose Flüssigkeit. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.60 (br.s; 3 H, 3-CH_3), 2.27 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.70 (br.d, J = 8.0 Hz; 2 H, 4-H), 3.83 (d, J = 8.0 Hz; 2 H, 1-H), 4.00 (t, J = 8.0 Hz; 1 H, 5-H), 5.28 (br. t; 1 H, 2-H), 7.00 (s; 8 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3100, 3040 (Aryl-H), 2940, 2880 (CH), 1660 (CC-Valenz), 1520 (Aromaten-Valenz), 1450 (-CH_3-Def.), 1380 (-CH_3-Def.), 1250, 1120, 1020, 800 (out of plane), 760, 730 cm^{-1}.

$C_{20}H_{23}Cl$ (298.9) Ber. C 80.38 H 7.76 Gef. C 80.46 H 7.65

8. 2-Cyclopropyl-1-propen (3bb) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

2.12 g (25.8 mmol) 3bb wurden in 60 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.28 g (2.0 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Innerhalb von 10 min wurde eine Lösung von 4.01 g (17.4 mmol) 1'' in 13 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die gelb gefärbte Lösung wurde nach 50 min auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie beschrieben aufgearbeitet. Das farblose flüssige Produkt bestand nach HPLC-Analyse im wesentlichen aus 6-Chlor-3-methyl-1,1-bis(4-methylphenyl)-3-hexen (13'') und geringen Mengen (ca. 10%) zweier nicht identifizierter Produkte. Bei der Vakuumdestillation 140 - 150°C (Bad)/ 0.13 Pa erfolgte teilweise Verharzung. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.57 (br. s; 3 H, 3-CH_3), 2.27 (dt, J = 6.8 Hz, J = 7.3 Hz; 5-H; überlagert durch s; 8 H, Ar-CH_3), 2.63 (br. d; J = 8.2 Hz; 2 H, 2-H), 3.17 (t; J = 7.3 Hz; 2 H, 6-H), 4.00 (t, J = 8.2 Hz; 1 H, 1-H); 4.97 (br. t; J = 6.8 Hz; 1 H, 4-H), 6.97 (mc; 8 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3020, 3000 (Aryl-H), 2900, 2840 (CH), 1500 (Aromaten-Gerüst), 1440, 1430 (CH_3-Def.), 1370 (CH_3-Def.), 1300, 1280, 1220, 1170, 1100, 1090, 1060, 1000, 920, 790, 750 (out of plane), 720, 700, 640 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 314, 312 (0.15%, 0.44%, M^+), 277 (2.8), 235 (2.7), 208 (1.7), 195 (100), 180 (8), 165 (9).

$C_{21}H_{25}Cl$ (312.9) Ber. C 80.61 H 8.05 Gef. C 80.60 H 8.14

Die spektroskopischen Daten der unbekannten Verbindungen wurden aus den Spektren der höher siedenden Fraktionen erhalten:

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.20 (s), 0.37(s), 1.67 (s; 3H), 2.00 - 2.57 (m), 2.23 (s; Ar-CH_3), 3.33 (t, J = 7.0 Hz; 2H), 4.13 (t, J = 6.4 Hz; 1H), 5.10 (br. t, J = 6.8 Hz; 1 H), 6.80 -7.27 (m; Aromaten-H). - MS (70 eV): m/z = 314, 312 (0.015%, 0.048%, M^+), 297 (0.018), 276 (0.066), 261 (0.026), 235 (0.071), 233 (0.078), 219 (0.040), 208 (0.075), 195 (100), 180 (3.3), 165 (4.2).

Ordnet man die Signale bei δ = 0.20 und 0.37 ppm im ^{1}H-NMR - Spektrum Olefin - Oligomeren zu, so könnte es sich bei der unbekannten Verbindung um das Doppelbindungsisomere von 13'' handeln.

9. Versuchte Umsetzung von 2-Methyl-1-buten-3-in (3aa) mit Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

2.16 g (32.7 mmol) 3aa wurden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.28 g (2.04 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Innerhalb 10 min wurde eine Lösung von 2.00 (8.67 mmol) 1'' in 20 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 5 Wochen und 2 Tagen, wobei die Lösung innerhalb des letzten Tages auf -30°C aufwärmte, wurde die tiefrote Lösung, die noch 3aa (Geruch) enthielt, auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen

und aufgearbeitet. Der erhaltene grün fluoreszierende Rückstand enthielt nur unumgesetztes 1''.

d) Umsetzungen mit Allylsilanen

1) Allyltrimethylsilan (3cc) und Diphenylmethylchlorid (1')

2.82 g (24.7 mmol) 3cc wurden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.28 g (2.0 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Innerhalb von 20 min wurde eine Lösung von 2.01 g (9.91 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 20 min wurde die farblose Lösung auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und aufgearbeitet. Vakuumdestillation (100 - 110°C (Bad)/10 Pa) ergab 1.76 g (85%) 4,4-Diphenyl-1-buten (19cc') als farblose Flüssigkeit. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.77 (mc; 2 H, 3-H), 3.95 (t, J = 7.6 Hz; 1 H, 4-H), 4.73 - 5.17 (m; 2 H, 1-H), 5.33 - 6.10 (m; 1 H, 2-H), 7.18 (s; 10 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3080 (CH_2-Valenz), 3040 (Aryl-CH), 3000, 2840 (CH), 1650 (CC-Valenz), 1600, 1500 (Aromaten-Valenz), 1450, 1420, 1110, 1070, 1030, 990 (=CH_2-out of plane), 910 (=CH_2-out of plane), 840, 780, 750, 730 (Aryl-out of plane), 690 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 208 (0.5%, M^+), 181 (0.5), 178 (0.8), 168 (16), 167 (100), 165 (21), 152 (13), 139 (1), 138.4 (m^*, 167 -> 152), 128 (3).

$C_{16}H_{16}$ (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.69 H 7.76

2) Allyltrimethylsilan (3cc) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

1.52 g (13.3 mmol) 3cc wurden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.28 g (2.0 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Et_2O und 0.67

ml CH_2Cl_2 versetzt. Innerhalb von 20 min wurde eine Lösung von 2.00 g (8.69 mmol) 1'' in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 30 min wurde die gelbe Lösung auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und aufgearbeitet. Vakuumdestillation (105 - 110°C (Bad)/10 Pa) ergab 1.92 g (94%) 4,4-Bis(4-methylphenyl)-1-buten (19cc'') als farblose Flüssigkeit, die bei etwa 20°C erstarrte. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.27 (s; 6 H, CH_3), 2.73 (m; 2 H, 3-H), 3.88 (t, J = 7.9 Hz; 1 H, 4-H), 4.77 - 5.20 (m; 2 H, 1-H), 5.33 - 6.10 (m; 1 H, 2-H), 7.03 (s; 8 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3100 (H_2C-Valenz), 3060, 3020, 3000 (Aryl-CH), 2940, 2880 (CH), 1650 (C=CH_2-Valenz), 1520 (Aromaten-Valenz), 1450, 1120, 1020, 1000 (=CH_2- out of plane), 910 (=CH_2- out of plane), 810 (Aromaten out of plane), 770, 740 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 236 (0.8%, M^+), 235 (0.3), 234 (0.2), 219 (0.3), 202 (0.6), 196 (18), 195 (100), 180 (25), 179 (12), 178 (10), 166.1 (m^*, 195 -> 180), 165 (27), 132 (4.1), 128 (5.5).

$C_{18}H_2$ (236.4) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.46 H 8.50

3) 3-Methyl-1-trimethylsilyl-2-buten (3dd) und Diphenylmethylchlorid (1')

1.84 g (13.0 mmol) 3dd wurden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.28 g (2.0 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Et_2O und 0.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Innerhalb von 15 min wurde eine Lösung von 2.01 g (9.90 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 20 min wurde die farblose Lösung auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und aufgearbeitet. Vakuumdestillation (135 - 140°C (Bad)/10 Pa) ergab 2.10 g (90%) 3,3-Dimethyl-4,4-diphenyl-1-buten (19dd') als farblose Flüssigkeit, die bei etwa 10°C erstarrte. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.07 (s; 6 H, CH_3), 3.77 (s; 1 H, 4-H), 4.77 - 5.20 (m; 2 H, =CH_2), 5.80 - 6.37 (m; 1 H, 2-H), 6.97 - 7.47 (m; 10 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3120, 3080 (=CH_2-Valenz), 3040 (Aryl-CH), 2980, 2940, 2900 (CH), 1650 (C=C-Valenz), 1610, 1590 (Aromaten-Valenz), 1500 (Aromaten-Valenz),

1460 (CH_3-Def.), 1420, 1390, 1370, 1250, 1220, 1170, 1080, 1030, 1010, 910 (=CH_2- out of plane), 850, 780 (Aromaten-out of plane), 750, 730, 700 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 236 (37%, M^+), 221 (100), 167 (40), 165 (15), 143 (51).

4. 3-Methyl-1-trimethylsilyl-2-buten (3dd) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

1.50 g (10.5 mmol) 3dd wurden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.28 g (2.0 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Et_2O und 0.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Innerhalb von 20 min wurde eine Lösung von 2.00 g (8.67 mmol) 1'' zugetropft. Nach 5 h (vermutlich sind jedoch 15 min ausreichend) wurde die gelbe Lösung auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und aufgearbeitet. Umkristallisation aus Ethanol ergab 2.04 g (89%) 3,3-Dimethyl-4,4-bis(4-methylphenyl)-1-buten (19dd'') in farblosen rautenförmigen Blättchen mit Schmp. 64 - 65°C. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.07 (s; 6 H, 3-CH_3), 2.27 (s; 6 H, Ar-CH_3), 3.63 (s; 1 H, 4-H), 4.73 - 5.13 (m; 2 H, 1-H), 5.77 - 6.27 (m; 1 H, 2-H), 6.83 - 7.27 (m; 8 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3080 (H_2C-Valenz), 3000 (Aryl-CH), 2960, 2900, 2880, 2860 (CH), 1620 (CC-Valenz), 1500 (Aromaten-Valenz), 1460, 1450, 1410, 1370 (CH_3-sym. Def.), 1350, 1320, 1150, 1120, 1040, 1000 (H_2C-out of plane), 900 (H_2C-out of plane), 810, 800 (Aromaten-out of plane), 770, 750, 710, 670 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 264 (0.9%, M^+), 196 (22), 195 (100), 181 (9), 180 (14), 179 (8), 178 (6), 166.2 (m^*, 195 -> 180), 165 (16).

$C_{20}H_{24}$ (264.4) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.67 H 9.04

e) Umsetzungen mit Silylenolethern

1. 1-Trimethylsiloxycyclohexen (3ee) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

2.24 g (13.1 mmol) 3ee wurden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.28 g (2.0 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Et_2O und 0.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Innerhalb von 15 min wurde eine Lösung von 2.03 g (8.80 mmol) 1'' in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 30 min wurde die farblose Lösung auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und aufgearbeitet. Umkristallisation aus Petrolether (Sdp. 40 - 60°C) ergab 2.21 g (86%) 2-[Bis(4-methylphenyl)methyl]-cyclohexanon (22ee'') in farblosen Prismen mit Schmp. 126 - 127°C. - ^{1}H-NMR ($CCl_4/CDCl_3$): δ = 1.10 - 2.30 (br. m; 8 H, Cyclohexan-3,4,5-H), 2.23 (s; 6 H, CH_3), 3.23 (br. m; 1 H, Cyclohexan-2-H), 4.27 (d, J = 10 Hz; 1 H, $CHAr_2$), 6.60 - 7.30 (m; 8 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3020 (Aryl-CH), 2940, 2880 (CH), 1710 (C=O), 1640, 1510 (Aromaten-Valenz), 1450 (CH_3-Def.), 1300, 1120, 1010, 910, 800 (out of plane), 750 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 292 (22%, M^+), 195 (100), 180 (8), 165 (10).

$C_{21}H_{24}O$ (292.4) Ber. C 86.26 H 8.27 Gef. C 86.30 H 8.25

2. 1-Phenyl-1-trimethylsiloxyethen (3ff) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

10.3 g (5.36 mmol) 3ff und 1.00 g (4.33 mmol) 1'' wurden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.28 g (2.0 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Et_2O und 0.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 30 min wurde die gelbe Lösung auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und aufgearbeitet. Umkristallisation aus Petrolether (Sdp. 40 - 60°C) ergab 1.27 g (93%) 1-Phenyl-3,3-bis(4-methylphenyl)propanon (22ff'') in farblosen feinen Nadeln mit Schmp. 109 - 110°C. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.27 (s; 6 H, CH_3), 3.67 (d, J = 7.3 Hz;

2 H, 2-H), 4.77 (t, J = 7.3 Hz; 1 H, 3-H), 7.10 (mc; 8 H, Tolyl-H), 7.23 - 8.07 (m; 5 H, Phenyl-H). - IR (KBr): 3020 (Aryl-H), 2920 (CH), 1660 (CO), 1600, 1510 (Aromaten-Gerüst), 1450 (CH_2-Def.), 1370, 1320, 1300, 1270, 1220, 1210, 1110, 1020, 1000, 920, 800 (out of plane), 760, 740, 730, 680 (out of plane) cm^{-1}.

f) Umsetzungen mit Vinylhalogeniden

1. 2-Chlorpropen (3gg) und Diphenylmethylchlorid (1')

Eine Lösung von 0.80 g (10 mmol) 3gg in 40 ml CH_2Cl_2 wurde auf -78°C gekühlt und mit 2.0 ml einer 1.0 M Lösung von BCl_3 in CH_2Cl_2 versetzt. Innerhalb von 20 min wurde eine Lösung von 2.00 g (9.9 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 1 Woche wurde die Lösung auf konz. wäßr. K_2CO_3-Lösung gegossen und aufgearbeitet. Vakuumdestillation (75 - 80°C (Bad)/0.7 Pa) ergab 2.55 g (92%) 2,2-Dichlor-4,4-diphenylbutan (5gg') als farblose Flüssigkeit, die bei etwa 25°C erstarrte. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.80 (s; 3 H, 1-H), 3.10 (d, J = 6.1 Hz; 2 H, 3-H), 4.40 (t, J = 6.1 Hz; 1 H, 4-H), 7.20 (br. s; 10 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3080, 3060, 3020 (CH), 2980, 2920 (Aryl-CH), 1590, 1580 (Aromaten-Gerüst), 1480, 1440, 1420, 1370, 1210, 1160, 1050, 1020, 1010, 990, 940, 900, 830, 780, 730, 690 (out of plane), 630 cm^{-1}. - MS (96 eV): m/z = 282, 280 (1%, 4%, M^+), 278 (7), 207 (4), 178 (1), 168 (14), 167 (100), 166 (7), 165 (20), 152 (9), 139 (2), 129 (4), 115 (3), 103.5 (1).

$C_{16}H_{16}Cl_2$ (279.2) Ber. C 68.83 H 5.78 Gef. C 68.86 H 5.68

Führt man die Reaktion mit 0.56 g (7.4 mmol) 3gg, 1.02 g (5.03 mmol) 1' und 1.0 ml 1M BCl_3-Lösung in 50 ml CH_2Cl_2 durch und arbeitet nach 5.5 h

auf, so enthält das Reaktionsgemisch noch 50% unumgesetztes 1'.

2. 1-Brom-2-methylpropen (3hh) und Diphenylmethylchlorid (1')

Eine Lösung von 1.50 g (11 mmol) 3hh in 40 ml CH_2Cl_2 wurde auf -78°C gekühlt, mit einer Lösung von 0.23 g (2.00 mmol) BCl_3 in 2.0 ml CH_2Cl_2 versetzt und eine Lösung von 2.00 g (9.87 mmol) 1' zugetropft. Nach 1 Woche wurde auf konz. wäßr. K_2CO_3-Lösung gegossen und aufgearbeitet. Umkristallisation aus n-Pentan ergab 2.70 g (81%) 2-Brom-3-chlor-3-methyl-1,1-diphenylbutan (5hh') in farblosen hexagonalen Säulen mit Schmp. 76 - 77°C. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.48 (s; 3 H, 4-H), 1.93 (s; 3 H, 3-CH_3), 3.40 (d, J = 4.5 Hz; 1 H, 2-H), 5.93 (d, J = 4.5 Hz; 1 H, 1-H), 7.17 und 7.23 (2 s; 10 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3050, 3010 (CH), 2960, 2900 (Aryl-H), 1470, 1450 (Aromaten-Gerüst), 1430, 1370, 1350, 1250, 1200, 1170, 1140, 1080, 1060, 1010, 980, 950, 900, 860, 820, 750, 730, 680 (out of plane) cm^{-1}. - MS (96 eV): m/z = 340, 338 (0.3%, 0.9%, M^+), 336 (0.6), 257 (4), 221 (10), 213 (13), 211 (13), 205 (17), 202 (9), 191 (8), 189 (8), 180 (47), 179 (91), 178 (100), 167 (15), 165 (52), 152 (32), 143 (12), 141 (11), 139 (12).

$C_{17}H_{18}ClBr$ (337.6) Ber. C 60.47 H 5.37 Gef. C 60.15 H 5.14

3. 1,1-Dichlorethen (3ii) und Diphenylmethylchlorid (1')

Eine Lösung von 2.0 g (21 mmol) 3ii in 60 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit einer Lösung von 1.2 g (10 mmol) BCl_3 in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt und 3.0 g (15 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und nach 34 Tagen auf konz. wäßr. $NaHCO_3$-Lösung gegossen und aufgearbeitet. Vakuumdestillation (115 - 120°C (Bad)/5 Pa) ergab 2.68 g (62%) 1,1,1-Trichlor-3,3-diphenylpropan (5ii') als farbloses Öl. Umkristal-

lisation aus Ethanol/Petrolether (Sdp. 40 - 60°C) ergab 2.50 g (56%) in farblosen Nadeln mit Schmp. 36 - 37°C. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3.51 (d, J = 5.6 Hz; 2 H, 2-H), 4.50 (t, J = 5.6 Hz; 1 H, 3-H), 7.03 - 7.30 (m; 10 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3080, 3060, 3020 (CH), 2920 (Aromaten-CH), 1590, 1490, 1450 (Aromaten-Gerüst), 1420, 1210, 1080, 1050, 1030, 1010, 1000, 970, 910, 900, 850, 790, 750, 690, 680 (out of plane) cm^{-1}. - MS (90 eV): m/e = 302, 300 (8%, 26%, M^+), 298 (27), 276 (0.7), 274 (2), 272 (3), 270 (1), 238 (2), 229 (1), 227 (5), 192 (12), 190 (7), 178 (6), 168 (37), 167 (100), 166 (27), 165 (59), 153 (11), 152 (27), 151 (18), 149 (15), 139 (11), 128 (7), 125 (9), 116 (15), 113.5 (2).

$C_{15}H_{13}Cl_3$ (299.6) Ber. C 60.13 H 4.37 Gef. C 60.32 H 4.06

Führt man die Reaktion wie oben durch und bricht nach 1 Woche ab, so enthält das Produktgemisch neben 5ii' noch 50% unumgesetztes 1'.

4. Vinylbromid (3jj) und Diphenylmethylchlorid (1')

Eine Lösung von 1.30 g (12 mmol) 3jj in 40 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit 2.0 ml einer 1 M Lösung von BCl_3 in CH_2Cl_2 versetzt. Innerhalb von 15 min wurde eine Lösung von 2.00 g (9.87 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 5 Tagen wurde die Lösung auf 0°C, nach weiteren 4 Tagen auf 23°C erwärmt; nochmals 3 Tage später wurde auf konz. wäßr. $NaHCO_3$-Lösung gegossen und aufgearbeitet. Die erhaltene Flüssigkeit bestand aus unumgesetztem 1'.

5. Trichlorethen (3kk) und Diphenylmethylchlorid (1')

Eine Lösung von 2.00 g (15 mmol) 3kk in 40 ml CH_2Cl_2 wurde auf -78°C gekühlt und mit 3.0 ml einer 1 M Lösung von BCl_3 in CH_2Cl_2 versetzt.

Innerhalb von 20 min wurde eine Lösung von 2.00 g (9.87 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft und auf 0°C erwärmt. Nach 44 h wurde auf Wasser gegossen und aufgearbeitet. Der erhaltene Rückstand bestand nur aus unumgesetztem 1'.

2. Irreversibilitätsexperimente

a) Darstellung der Alkene 3a und 3ä

12.0 g (46.4 mmol) 5f' wurden in 50 ml tert-Butanol gelöst, mit 19.8 g (176 mmol) Kalium-tert-butoxid versetzt und 5 h auf 110°C erhitzt. Die Mischung wurde auf Wasser gegossen, mit Dichlormethan extrahiert, über $CaCl_2$ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen, wobei man 9.4 g Rückstand erhielt. Destillation bei 85 - 90°C (Bad) / 0.1 Pa ergab 9.14 g (89 %) 2-Methyl-4,4-diphenyl-1-buten (3a): ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.67 (br. s; 3 H, 2-CH_3), 2.73 (br. d, J = 8.0 Hz; 2 H, 3-H), 4.15 (t, J = 8.0 Hz; 1 H, 4-H), 4.67 (mc; 2 H, 1-H), 7.20 (s; Aromaten-H).- IR (Film): 3060, 3020 (Aromaten-CH), 2960, 2920, 2880, 2840 (CH), 1640 (C=C), 1590, 1580, 1485 (Aromaten-Gerüst), 1440, 1365, 1075, 1020, 880 (=CH_2, out of plane), 780, 740, 730, 690 (out of plane). - MS (96 eV): m/z = 222 (1%, M^+), 207 (0.5), 168 (18), 167 (100), 166 (7), 165 (19), 152 (9), 128 (2), 115 (2). $C_{17}H_{18}$ (222.3) Ber. C 91.84 H 8.16 Gef. C 91.93 H 7.97

3-Chlor-3-methyl-1-(4-methylphenyl)-1-phenylbutan (farblose Nadeln mit Schmp. 11°C, aus Petrolether), das analog 5f' aus 1-(4-Methylphenyl)benzylchlorid (1''') und Isobuten erhalten wurde, lieferte beim Behandeln mit Kalium-tert butoxid in der oben beschriebenen Weise 81% 2-Methyl-4-(4-methylphenyl)-4-phenyl-1-buten (3ä) als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 68 - 78°C,

(Bad)/0.1 Pa. ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.65 (s; 3 H, 2-CH_3), 2.23 (s; 3 H, Ar-CH_3), 2.72 (d, J = 8.1 Hz; 2 H, 3-H), 4.10 (t, J = 8.1 Hz; 1 H, 4-H), 4.60 - 4.67 (m; 2 H, 1-H), 7.03 und 7.15 (2 s; 9 H, Aromaten-H).

$C_{18}H_{20}$ (236.4) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.54 H 8.40

b) Umsetzung von 2-Methyl-4-(4-methylphenyl)-4-phenyl-1-buten (3ä) mit Diphenylmethylchlorid (1')

1.00 g (4.23 mmol) 3ä wurden in 20 ml CH_2Cl_2 bei -78°C mit einer Lösung von 0.6 g (4.4 mmol) $ZnCl_2$ in 0.7 ml Ether und 1.4 ml Dichlormethan versetzt. Dazu wurden innerhalb 10 min 0.857 g (4.23 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 getropft, nach 48 h auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und das Lösungsmittel abgezogen. Es wurden 1.78 g einer sehr viskosen Flüssigkeit erhalten, die aus 3-Chlor-3-methyl-1-(4-methylphenyl)-1,5,5-triphenylpentan (5a) bestand. ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.08 (s; 3 H, 3-CH_3), 2.27 (s; 3 H, Ar-CH_3), 2.50 (d, J = 6 Hz; 4 H, 2-H, 4-H), 4.27 (br.t, J = 6 Hz; 2 H, 1-H, 5-H), 6.97 - 7.20 (m; 19 H, Aromaten-H). MS (70 eV): m/z = 440, 438 (3%, 9%, M^+), 403 (1), 402 (3), 236 (2), 235 (2), 221 (3), 181 ($PhTolCH^+$, 100), 167 (Ph_2CH^+, 42), 165 (28).

In gleicher Weise wurde 3a mit 1' zu 5b und 3ä mit 1''' zu 5c umgesetzt: 3-Chlor-3-methyl-1,1,5,5-tetraphenylpentan (5b): Farblose meißelförmige Kristalle mit Schmp. 77 - 79°C (n-Pentan/Ether).- ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.10 (s; 3 H, 3-CH_3), 2.52 (d, J = 6.2 Hz; 4 H, 2-H, 4-H), 4.30 (t, J = 6.2 Hz; 2 H, 1-H, 5-H), 7.03 - 7.25 (m; 20 H, Aromaten-H). - MS (70 eV): m/z = 426, 424 (4%, 12%, M^+), 389 (4), 388 (13), 222 (2), 221 (6), 208 (7), 207 (12), 180 (1.5), 167 (Ph_2CH^+, 100).

$C_{30}H_{29}Cl$ (425.02) Ber. C 84.78 H 6.88 Gef. C 84.67 H 6.70

3-Chlor-3-methyl-1,5-bis(4-methylphenyl)-1,5-diphenylpentan (5c): Farbloses Öl.- ^{1}H-NMR (CCl_4):δ = 1.08 (s; 3 H, 3-CH_3), 2.25 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.48 (d, J ~ 6 Hz; 4 H, 2-H, 4-H), 4.23 (br.t, J ~ 6 Hz; 2 H, 1-H, 5-H), 7.00 - 7.25 (m; 18H, Aromaten-H). - MS (70 eV): m/z = 454, 452 (0.3%, 0.7%, M^+), 416 (0.6), 288 (0.3), 274 (0.7), 272 (2.4), 270 (1), 236 (13), 226 (18), 221 (11), 196 (13), 181 ($PhTolCH^+$, 100), 166 (21), 165 (23).

3. Konkurrenzexperimente

a) Geräte und Materialien

Die Konkurrenzmessungen bei -78°C und -70°C wurden in einem Ultra-Kryomaten K 120 W von Lauda durchgeführt. Nach kürzlich von R. Schneider [129] durchgeführten direkten kinetischen Messungen sollte die Konkurrenzkonstante bei dieser Temperaturvariation um maximal 5% verändert werden. Die HPLC-Analysen erfolgten auf 3 Anlagen:

- Doppelkolbenpumpe Orlita MK 00, Probenaufgabeventil Waters, Modell U6K, Spektralphotometer Schöffel SF 770.

- Knauer HPLC Pumpe 64, Probenaufgabeventil Rheodyne 7125, Spektralphotometer Kratos SF 769 Z.

- LDC / Milton Roy-Chromatographiesystem.
  Als Säulen wurden 250 x 4.5 mm Stahlsäulen verwendet.

Propan (3d) war etwas mit Isobuten (3f) verunreinigt. Es wurde durch Einkondensieren in eine auf -78°C gekühlte Lösung von Diphenylmethylchlorid (1') und $ZnCl_2/Et_2O$ in CH_2Cl_2 und nachfolgendes Abdestillieren durch Erwärmen der Reaktionslösung auf 0°C gereinigt. 2-Methyl-1-penten (3h),

Methylencyclobutan (3k), Methylencyclohexan (3m), Limonen (3p) und Isopren (3z) wurden vor Gebrauch über Na, Norbornen (3o) über $LiAlH_4$ destilliert. Die Styrole 3s -3w wurden im Vakuum destilliert. Die übrigen Alkene wurden in den kommerziell erhältlichen Qualitäten (> 98%) eingesetzt.

b) Methode

In einem 100 ml Rundkolben wurden etwa 0.40 mmol 1 sowie zwei Olefine in solcher Menge eingewogen, daß die Additionsprodukte in relativen Mengen von 0.1 bis 10 entstanden. Gasförmige Alkene wurden volumetrisch zu der auf -70°C gekühlten Lösung dosiert. Es wurde mit 50 ml absol. CH_2Cl_2 aufgefüllt, der Reaktionskolben auf -70 bzw. -78°C gekühlt und nach Thermostatisierung unter Rühren eine Lösung von 1.90 mmol $ZnCl_2$ in 0.31 ml absol. Ether und 0.62 ml absol. CH_2Cl_2 zugesetzt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Lösung auf ca. 50 ml konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und durchgeschüttelt. Die organ. Phase wurde abgetrennt, über $CaCl_2$ getrocknet, eingeengt und durch HPLC (Tab.37, 39, 41, 43) analysiert. In einigen Fällen wurde das Diarylmethylchlorid 1 zu einer thermostatisierten Lösung der Olefine und des Katalysators gegeben, was auf die Konkurrenzkonstante keinen Einfluß hatte. Der erhaltene Rückstand wurde in einem kleinen Volumen des jeweils verwendeten Laufmittels gelöst und etwa 5 µl dieser Lösung auf die Säule injiziert. Um die Überlagerung von Peaks auszuschließen, wurden die Rohprodukte der Reaktion von 1 mit jeweils einem Olefin analysiert. Die Trennbedingungen wurden dann so lange variiert, bis die Peakzahl des Gemisches der Summe der Peakzahlen der Einzelexperimente entsprach.

Aus dem Chromatogramm erhält man die Peakhöhenverhältnisse oder die durch elektronische Integration ermittelten Peakflächenverhältnisse. Die zur

Bestimmung der Produktverhältnisse notwendigen Eichfaktoren wurden erhalten, indem mindestens vier verschiedene, durch Einwiegen der reinen Reaktions produkte hergestellte Eichgemische vermessen wurden. Die Einwaageverhältnisse wurden dabei so gewählt, daß alle Peakhöhen- bzw. Peakflächenverhältnisse der Konkurrenzexperimente innerhalb des Eichbereichs lagen.

Tab. 38, 40, 42, 44 zeigen die Einwaagen der Reaktanten, die aus Eichkurven ermittelten Produktverhältnisse sowie die nach Gl. 1 resultierenden Konkurrenzkonstanten.

Tab. 37: Chromatographische Trennungen der bei den Konkurrenzexperimenten mit Alkylsubstituierten Alkenen anfallenden Produktgemische.

Reaktanten	Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluß (ml/min)	Retentionszeiten (min)
1' + 3d/3o	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether=99/ 1	1.52	8d'(3.2),5d'(5.2,11'(6.1)
1' + 3d/t-3e	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3CN/H_2O =82/18	1.40	5d'(5.4),5e'(5.8),8d'(7.3)
1' + c-3e/3o	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O =87/13	1.00	5e'(6.5),8e'(8.0),11'(8.6)
1' + t-3e/3o	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O =88/12	1.21	5e'(5.9),8e'(7.2),11'(7.7)
1' + t-3e/3h	LiChrosorb RP-8	CH_3OH/H_2O =85/15	1.06	5e'(6.1),8e'(7.1),5h'(8.3)
1' + 3f/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether=99/ 1	1.32	5h'(5.9),5f'(6.4)
1' + 3f/3o	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether=99/ 1	1.52	5f'(5.3),11'(6.4)
1' + 3h/3o	LiChrosorb RP-8	CH_3OH/H_2O =85/15	1.75	11'(6.7), 5h'(8.6)
1' + 3h/3i	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O =90/10	0.85	9'(6.4),5i'(7.1),5h'(9.0),10i'(9.5)
1' + 3h/3j	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether=99/ 1	1.40	10j'(3.0),5h'(4.5)
1' + 3i/3j	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O =90/10	1.00	9'(6.3),5i'(7.1),3j'(7.9),10i'(8.5), 10j'(11.8)

Tab. 37 Fortsetzung:

Reaktanten	Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluß (ml/min)	Retentionszeiten (min)
1''+ 3d/t-3e	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3CN/H_2O =82/18	1.40	5d''(8.4),5e''(9.2), 10d''(11.3), 8d''(12.3),8e''(13.1)
1''+ c-3e/3o	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O =98/ 2	1.50	5e''(3.9),11''(4.5)
1''+ t-3e/3o	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether=98/ 2	1.24	5e''(5.0),11''(5.6)
1''+ 3g/3o	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O =96/ 4	1.50	5g''(5.4),11''(5.8)
1''+ 3h/3o	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether=98/ 2	1.54	3h''(3.5),11''(4.1)
1''+ 3i/3h	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O =96/ 4	1.50	3i''(4.5),5h''(5.1),10i''((5.6)
1''+ 3k/3h	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O =92/8	1.50	5k''(7.1),5h''(7.9)
1''+ 3l/3cc	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O =96/4	1.50	19cc''(4.2),51''(5.2)
1''+ 3m/3o	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether=98/ 2	1.48	5m''(3.7),11''(4.1)
1''+ 3n/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether=98/ 2	1.25	5h''(4.7),5n''(5.3)
1''+ 3n/3o	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether=98/ 2	1.55	5n''(3.8),11''(4.1)

Tab. 38: Bestimmung der relativen Alken-Reaktivitäten Alkyl-substituierter Alkene

Temperatur (°C)	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1] / [Alken 2]	Produktverhältnis (molar)	k_1 / k_2
-78	1' (89)	3o (92)	3d (3020)	0.0136	8d':5d':11' = 0.042 : 0.259 : 1	299
	(79)	(74)	(2460)	0.0134	0.041 : 0.250 : 1	322
	(98)	(89)	(4480)	0.0089	0.060 : 0.417 : 1	290
-70	1' (98.0)	t-3e (120.1)	3d (1330)	0.0677	5d':5e':8d' = 3.23 : 10.5 : 1	39.9
	(102.5)	(48.1)	(1620)	0.0223	3.23 : 2.67 : 1	32.5
	(102.6)	(72.1)	(2830)	0.0191	3.23 : 2.76 : 1	37.0
-78	1' (98)	3o (106)	c-3e (538)	0.117	5e':8e':11' = 0.572 : 0.051 : 1	15.7
	(100)	(310)	(1706)	0.108	0.611 : 0.050 : 1	14.6
	(101)	(204)	(1684)	0.072	0.994 : 0.080 : 1	13.6
	(85)	(79)	(1160)	0.041	1.73 : 0.146 : 1	14.3
-78	1' (103)	3o (172)	t-3e (528)	0.194	5e':8e':11' = 0.476 : 0.062 : 1	10.5
	(94)	(98)	(386)	0.151	0.628 : 0.085 : 1	10.6
-78	1' (75)	3h (71)	t-3e (2223)	0.021	5e':8e':5h' = 0.257 : 0.020 : 1	207
	(79)	(78)	(2703)	0.019	0.285 : 0.020 : 1	206

Temperatur (°C)	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1]/[Alken 2]	Produktverhältnis (molar)	k_1/k_2
-78	1' (95)	3h (352)	3f (285)	0.823	5h':5f' = 1 : 1.05	1.16
-78	1' (99)	3f (239)	3o (3925)	0.102	5f':11' = 1.70 : 1	17.2
	(101)	(230)	(2521)	0.153	2.49 : 1	17.0
-78	1' (103)	3h (104)	3o (1543)	0.075	5h':11' = 1.42 : 1	21.4
	(104)	(88)	(1883)	0.052	0.980 : 1	21.3
-78	1' (90)	3i (59)	3h (933)	0.076	9i':5i':3h':10i' = 0.162 : 2.007 : 1 : 0.519	44.5
	(103)	(48)	(1243)	0.046	0.094 : 1.245 : 1 : 0.362	49.2
	(93)	(48)	(1544)	0.037	0.056 : 0.805 : 1 : 0.245	36.3
-78	1' (145)	3j (98)	3h (2059)	0.048	10i':5h' = 0.995 : 1	24.8
	(156)	(97)	(1880)	0.052	1.030 : 1	24.2
	(152)	(99)	(1680)	0.059	1.100 : 1	22.5
-78	1' (194)	3i (109)	3j (769)	0.17	(9i'+5i'+10i'):(5i'+10i') = 0.317	1.94
	(190)	(126)	(669)	0.23	0.416	1.92
	(204)	(203)	(514)	0.47	0.874	1.92

Temperatur (°C)	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1] / [Alken 2]	Produktverhältnis (molar)	k_1/k_2
-70	1''(100.0)	t-3e (236)	3d (1450)	0.12	5e'':(5d''+10d''+8d'') = 1 : 0.99	8.47
	(101.0)	(118)	(1100)	0.080	1 : 1.45	8.91
	(104.0)	(47.3)	(1120)	0.032	1 : 3.29	10.18
	(103.0)	(47.3)	(2080)	0.017	1 : 6.32	9.59
-70	1''(101)	3o (95)	c-3e (3119)	0.0182	5e'':11'' = 0.264 : 1	255
	(102)	(106)	(3682)	0.0172	0.280 : 1	248
	(113)	(74)	(5440)	0.0081	0.715 : 1	214
	(120)	(75)	(6325)	0.0071	0.871 : 1	200
	(100)	(84)	(7234)	0.0069	0.824 : 1	204
	(109)	(85)	(7062)	0.0064	0.981 : 1	186
	(102)	(81)	(9362)	0.0052	1.180 : 1	187
	(100)	(155)	(11432)	0.0081	0.784 : 1	171
-70	1''(100)	3o (81)	t-3e (480)	0.101	5e'':11'' = 0.107 : 1	124
	(100)	(64)	(658)	0.058	0.194 : 1	127
	(102)	(75)	(1242)	0.036	0.291 : 1	125
	(105)	(76)	(1315)	0.034	0.314 : 1	121

Temperatur (°C)	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	$\frac{[\text{Alken 1}]}{[\text{Alken 2}]}$	Produktverhältnis (molar)	k_1/k_2
-70	1''(104)	3g (52)	3o (2166)	0.032	5g'':11'' = 0.566 : 1	19.7
	(101)	(56)	(1803)	0.042	0.730 : 1	19.7
	(104)	(52)	(1336)	0.052	0.915 : 1	20.5
	(100)	(73)	(1762)	0.056	0.985 : 1	19.7
-70	1''(103)	3h (79)	3o (1448)	0.061	5h'':11'' = 1.470 : 1	28.1
	(101)	(68)	(1934)	0.039	0.957 : 1	28.1
	(100)	(67)	(2431)	0.031	0.741 : 1	27.2
	(110)	(73)	(3068)	0.027	0.652 : 1	27.2
-70	1''(100)	3i (45)	3h (4008)	0.014	5i'':5h'':10i'' = 0.212 : 1 : 0.096	24.8
	(100)	(42)	(3013)	0.017	0.264 : 1 : 0.121	25.6
	(105)	(54)	(2002)	0.032	0.457 : 1 : 0.221	23.8
	(105)	(51)	(1365)	0.045	0.572 : 1 : 0.282	22.3
-70	1''(100)	3k (49)	3h (63)	0.96	5k'':5h'' = 1.600 : 1	1.84
	(102)	(52)	(120)	0.54	0.925 : 1	1.86
	(103)	(59)	(182)	0.40	0.716 : 1	1.89
	(106)	(59)	(240)	0.30	0.534 : 1	1.84

Temperatur (°C)	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1] / [Alken 2]	Produktverhältnis (molar)	k_1/k_2
-70	1''(100)	3l (59)	3cc (118)	0.70	5l'':19cc'' = 9.33 : 1	19.0
	(99)	(70)	(197)	0.49	6.96 : 1	18.3
	(103)	(69)	(305)	0.31	4.51 : 1	18.5
	(102)	(66)	(601)	0.15	2.20 : 1	17.9
	(100)	(70)	(1201)	0.081	1.09 : 1	15.5
	(100)	(63)	(900)	0.097	1.30 : 1	15.9
	(101)	(66)	(1407)	0.065	0.830 : 1	14.5
-70	1''(106)	3m (75)	3o (1689)	0.043	5m'':11'' = 1.83 : 1	52.7
	(107)	(70)	(2502)	0.027	1.19 : 1	53.1
	(107)	(67)	(2041)	0.032	1.34 : 1	52.3
	(101)	(68)	(3224)	0.021	0.908 : 1	51.9
-70	1''(104)	3h (51)	3n (67)	0.87	5h'':5n'' = 1 : 0.649	2.04
	(102)	(175)	(71)	2.81	1 : 0.186	2.00
	(104)	(339)	(68)	5.70	1 : 0.0882	2.05

Temperatur (°C)	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1] / [Alken 2]	Produktverhältnis (molar)		k_1/k_2
-70	1''(104)	3n (76)	3o (451)	0.165	5n'':11''	= 1.81 : 1	13.4
	(100)	(77)	(815)	0.093		1.05 : 1	13.1
	(111)	(70)	(702)	0.098		1.11 : 1	13.8
	(106)	(68)	(1254)	0.053		0.652 : 1	14.0

Zur Bestimmung der intramolekularen Konkurrenzkonstante von Limonen (3p) bei -70°C wurde 1'' in 50 ml CH_2Cl_2 mit mindestens 10 Äquivalenten 3p umgesetzt, so daß ausschließlich die 1:1-Additionsprodukte 5pa und 5pb gebildet wurden. Die Zusammensetzung wurde durch HPLC-Analyse bestimmt: Nucleosil 5 NO_2, Isooctan/Ether = 98/2, 1.49 ml/min, Retentionszeit (5pa) = 3.6 min, Retentionszeit (5pb) = 4.0 min.

1'' (mmol)	3r (mmol)	Katalysator (mmol)		3ra / 3rb
0.433	4.29	$ZnCl_2 \cdot 1.57\ Et_2O$	(2.0)	2.26
0.442	9.34		(2.0)	2.42
0.438	4.34		(2.0)	2.27
0.433	4.30		(10)	2.32
0.433	4.29		(16)	2.27
0.442	4.28	$SnCl_4$	(0.09)	2.31
0.442	4.31		(1.8)	2.85
0.438	4.31		(7.2)	3.00

d. Konkurrenzexperimente mit konjugierten Alkenen

Tab. 39 Chromatographische Trennung der Produktgemische

Reaktanten	Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluß (ml/min)	Retentionszeiten
1' + 3s/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 95 / 5	0.90	3s (2.7), 5h' (6.1), 5s' (8.4)
1' + t-3q/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 97.5/ 2.5	1.60	t-3q (2.6), 5h' (3.6), 5q' (5.4)
1' + t-3q/3o	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 99 / 1	1.48	t-3q (2.9), 11' (5.7), 5q' (7.2)
1' + c-3q/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 98 / 2	1.42	c-3q (2.8), 5h' (4.9), c-5q' (7.1), t-5q' (7.9)
1' + c-3q/3o	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH /H_2O = 90 /10	0.85	c-3q (4.8), 11' (8.1), c-5q' (9.3), t-5q' (9.7)
1' + 3z/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 99 / 1	1.48	5h' (4.6), 12' (5.9)
1'' + 3s/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 98 / 2	1.26	3s (3.6), 5h'' (4.7), 5s'' (6.8)
1'' + 3s/3o	Nucleosil 5 C_{18}	Acetonitril/H_2O = 85 /15	1.40	3s (2.9), 5s'' (6.05), 11'' (6.53)
1'' + 3s/3z	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH / H_2O = 98 / 2	1.50	3s (2.9), 12'' (4.1), 5s'' (4.9)
	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 98 / 2	1.50	3s (2.0), 12'' (3.5), 5s'' (4.2)
1'' + 3t/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 98 / 2	1.48	3t (2.8), 5h'' (3.6), 5t'' (4.6)
1'' + 3t/3o	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 98 / 2	1.48	3t (2.9), 11'' (4.3), 5t'' (4.7)
1'' + 3u/3h	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH /H_2O = 96 / 4	1.50	3u (3.3), 5h'' (5.8), 5u'' (6.0)
1'' + 3u/3o	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH /H_2O = 96 / 4	1.50	3u (3.5), 11'' (5.9), 5u'' (6.3)
1'' + 3v/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 98 / 2	1.48	3v (2.9), 5h'' (3.5), 5v'' (4.9)
1'' + 3v/3o	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 98 / 2	1.48	3v (3.0), 11'' (4.3), 5v'' (4.9)
1'' + 3w/3o	Nucleosil 5 C_{18}	Acetonitril/H_2O = 91 / 9	1.40	3w (2.7), 5w'' (4.6), 11'' (6.0)

Reaktanten	Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluß (ml/min)	Retentionszeiten
1'' + t-3g/3h	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH /H_2O = 98 / 2	1.50	t-3g (2.9), 5h'' (4.3), 5g'' (4.5)
1'' + t-3g/3o	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 98 / 2	1.55	t-3g (2.7), 11'' (4.1), 5g'' (4.9)
1'' + c-3g/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 99 / 1	1.48	c-3g (2.6), 5h'' (3.2), c-5g''(4.4), t-5g''(4.8)
1'' + 3z/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 98 / 2	1.25	5h'' (4.7), 12'' (5.8)
1'' + 3bb/3h	Nucleosil 5 NO_2	Isooctan/Ether = 98 / 2	1.54	5h'' (3.4), 13'' (3.8)

Tab. 40 **Bestimmung der relativen Alken-Reaktivitäten konjugierter Alkene**

Temperatur °C	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1] / [Alken 2]	Produktverhältnis (molar)	k_1 / k_2
-78	1' (705)	3h (340)	3s (1643)	0.26	5h':5s' = 0.559	2.41
	(957)	(435)	(1580)	0.34	0.690	2.29
	(955)	(640)	(1310)	0.60	1.24	2.30
	(949)	(840)	(1020)	1.01	2.01	2.18
	(955)	(1091)	(727)	1.85	3.85	2.26
-70	1' (83)	t-3g (83)	3h (60)	0.99	5g':5h' = 1.57	1.74
	(89)	(174)	(60)	2.1	3.62	1.86
	(81)	(255)	(60)	3.0	5.42	1.86
	(80)	(506)	(73)	4.9	9.14	1.89
-78	1' (85)	t-3g (80)	3o (1369)	0.047	5g':11' = 1.52	40.6
	(95)	(82)	(2013)	0.033	1.10	41.6
	(97)	(93)	(2706)	0.027	0.968	41.8

Temperatur °C	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1] / [Alken 2]	Produktverhältnis (molar)	k_1 / k_2
-78	1' (97)	3h (70)	c-3g (2240)	0.044	5h':(t-5g'+c-5g') = 0.833	21.9
	(93)	(79)	(1726)	0.064	1.245	22.4
	(91)	(65)	(2645)	0.035	0.694	22.8
-78	1' (201)	3o (280)	c-3g (357)	0.98	11':(t-5g'+c-5g') = 1.147	1.18
	(202)	(294)	(374)	0.99	1.151	1.18
	(195)	(716)	(346)	2.6	3.03	1.18
	(200)	(739)	(181)	5.1	5.95	1.17
	(198)	(758)	(167)	5.7	6.85	1.21
-70	1' (90)	3h (68)	3z (61)	0.90	5h':12' = 1.39	1.65
	(86)	(61)	(108)	0.46	0.775	1.81
	(81)	(63)	(151)	0.34	0.625	1.95
	(91)	(64)	(206)	0.25	0.478	2.00
-70	1'' (105)	3h (63)	3s (105)	0.74	5h'':5s'' = 2.29	3.73
	(102)	(59)	(160)	0.46	1.54	4.01
	(108)	(63)	(225)	0.35	1.29	4.37

Temperatur °C	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1] / [Alken 2]	Produktverhältnis (molar)	k_1 / k_2
-78	1'' (100)	3h (62)	3s (108)	0.71	5h'':5s'' = 2.27	3.84
	(97)	(66)	(148)	0.55	1.93	4.09
-70	1'' (109.7)	3s (71.1)	3o (126.5)	0.51	5s'':11'' = 2.56	6.64
	(108.2)	(74.8)	(256.6)	0.26	1.43	6.60
	(101.4)	(68.6)	(326.0)	0.19	1.08	6.75
	(100.4)	(77.6)	(479.5)	0.15	0.842	6.54
	(100.7)	(80.2)	(731.8)	0.099	0.591	6.59
-70	1'' (105)	3z (59)	3s (90)	1.00	12'':5s'' = 1.82	2.00
	(103)	(68)	(185)	0.56	1.09	2.07
	(111)	(73)	(269)	0.41	0.817	2.08
	(105)	(68)	(306)	0.34	0.694	2.16
-70	1'' (100)	3h (54)	3t (169)	0.46	5h'':5t'' = 1.38	3.52
	(100)	(51)	(305)	0.24	0.775	3.64
	(100)	(60)	(870)	0.10	0.350	3.72

Temperatur °C	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1] / [Alken 2]	Produktverhältnis (molar)	k_1 / k_2
-70	1'' (101)	3t (75)	3o (263)	0.22	11'':5t'' = 0.694	8.22
	(102)	(74)	(423)	0.13	1.073	8.30
	(102)	(80)	(639)	0.096	1.441	8.25
	(104)	(71)	(66)	0.83	0.230	7.77
-70	1'' (103)	3h (62)	3u (2004)	0.051	5h'':5u'' = 0.673	15.0
	(100)	(61)	(1300)	0.077	0.995	15.1
	(101)	(62)	(604)	0.169	2.01	14.9
-70	1'' (100)	3u (90)	3o (89)	0.69	11'':5u'' = 0.917	1.73
	(102)	(87)	(292)	0.20	2.90	1.78
	(104)	(87)	(319)	0.19	3.21	1.75
-70	1'' (105)	3h (57)	3v (511)	0.24	5h'':5v'' = 2.61	14.4
	(103)	(50)	(993)	0.11	1.31	15.3
	(101)	(54)	(1520)	0.077	1.007	15.5
	(102)	(48)	(2096)	0.050	0.671	16.0

Temperatur °C	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1] / [Alken 2]	Produktverhältnis (molar)	k_1 / k_2
-70	1'' (103)	3v (151)	3o (65)	1.20	11'':5v'' = 0.508	1.81
	(100)	(127)	(130)	0.50	1.176	1.82
	(107)	(125)	(348)	0.18	3.077	1.83
-70	1'' (105.5)	3o (68.6)	3w (96.5)	1.13	11'':5w'' = 344	479
	(101.2)	(59.8)	(275.7)	0.34	106.4	521
	(103.1)	(68.1)	(706.6)	0.15	40.4	405
	(102.4)	(70.5)	(848.8)	0.13	43.0	488
	(101.5)	(59.2)	(1470)	0.064	16.3	417
-70	1'' (103)	3h (63)	t-3q (251)	0.35	5h'':5q'' = 1.075	3.46
	(106)	(65)	(759)	0.12	0.405	3.60
	(105)	(60)	(417)	0.20	0.617	3.36
-70	1'' (101)	t-3q (82)	3o (427)	0.15	11'':5q'' = 0.909	8.52
	(101)	(85)	(1038)	0.065	2.06	8.18
	(103)	(84)	(1511)	0.044	3.08	7.88

Temperatur °C	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1] / [Alken 2]	Produktverhältnis (molar)		k_1 / k_2
-70	1'' (102)	3h (65)	c-3g (2481)	0.037	5h'':(t-5g''+c-5g'') =	2.81	99.0
	(99)	(64)	(3316)	0.027		1.98	91.3
	(102)	(60)	(4490)	0.019		1.59	106.4
-70	1'' (106)	3h (62)	3z (46)	1.1	5h'':12'' =	1.71	1.73
	(100)	(123)	(64)	1.6		2.37	1.59
	(103)	(186)	(55)	2.7		4.51	1.71
-70	1'' (104)	3bb (127)	3h (703)	0.19	13'':5h'' =	12.2	76.3 a)
	(104)	(74)	(2580)	0.029		4.18	182 a)
	(101)	(73)	(3429)	0.022		1.72	94.3 a)
	(103)	(69)	(5482)	0.013		2.63	257 a)
	(105)	(67)	(5440)	0.013		5.35	572

a) Reaktion durch Zugabe von 1'' zur Lösung von 3bb, 3h und $ZnCl_2/Et_2O$ in CH_2Cl_2 gestartet.

e. Konkurrenzexperimente mit Allylsilanen

Tab. 41: Chromatographische Trennung der Produktgemische

Reaktanten	Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluß (ml/min)	Retentionszeiten min
1' + 3cc/3h	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O = 92:8	1.50	19cc' (4.0), 5h' (5.4)
1' + 3dd/3h	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O = 92:8	1.50	19dd' (4.6), 5h' (5.4)
1'' + 3cc/3h	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O = 92:8	1.60	19cc''(5.3), 5h''(7.5)
1'' + 3dd/3h	Nucleosil 5 C_{18}	CH_3OH/H_2O = 96:4	1.50	19dd''(4.7), 5h''(5.3)

Tab. 42: Bestimmung der relativen Alken-Reaktivitäten

Temperatur °C	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	$\frac{[Alken\ 1]}{[Alken\ 2]}$	Produktverhältnis (molar)	k_1/k_2
-70	1' (96)	3cc (71)	3h (2255)	0.023	19cc' : 5h' = 0.0981	4.36
	(96)	(75)	(1507)	0.037	0.162	4.57
	(96)	(74)	(997)	0.055	0.226	4.37
	(98)	(73)	(513)	0.11	0.426	4.48
-70	1' (105)	3dd (116)	3h (4007)	0.017	19dd' : 5h' = 1.23	88.3
	(90)	(96)	(3009)	0.019	1.38	91.5
	(94)	(96)	(1004)	0.057	3.58	90.4
-70	1'' (105)	3cc (80)	3h (1603)	0.037	19cc'' : 5h'' = 0.202	5.75
	(104)	(70)	(1005)	0.051	0.264	5.54
	(103)	(74)	(537)	0.10	0.496	5.39

-70	1''	(101)	3dd	(91)	3h (3004)	0.018	19dd'':5d''= 1.18	82.0
		(104)		(92)	(2023)	0.027	1.66	80.2
		(100)		(95)	(1005)	0.056	3.41	83.9
		(106)		(94)	(479)	0.12	6.10	79.6

f) Konkurrenzexperimente mit Silylenolethern

Tab. 43: Chromatographische Trennung der Produktgemische

Reaktanten	Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluß (ml/min)	Retentionszeiten (min)
1''+ 3ee/3h	Nucleosil 5 C_{18}	MeOH : H_2O = 98:2	1.50	22ee'' (3.8), 5h'' (5.5)
1''+ 3ff/3cc	Nucleosil 5 C_{18}	MeOH : H_2O = 98:2	1.50	22ff'' (3.8), 19cc'' (4.3)

Tab. 44: Bestimmung der relativen Alken-Reaktivitäten

Temperatur °C	Ar_2CHCl (mg)	Alken 1 (mg)	Alken 2 (mg)	[Alken 1]/[Alken 2]	Produktverhältnis (molar)	k_1/k_2
-70	1'' (100)	3ee (102)	3h (3229)	0.016	22ee'': 5h'' = 2.92	271
	(101)	(109)	(2139)	0.025	2.57	140
	(104)	(103)	(1440)	0.035	2.61	106
	(100)	(146)	(905)	0.079	4.61	74.8
-70	1'' (100)	3ff (120)	3cc (1827)	0.039	22ff'':19cc''= 4.11	154
	(102)	(111)	(1284)	0.051	2.84	81.2
	(101)	(110)	(863)	0.076	3.62	64.3
	(103)	(113)	(395)	0.17	3.72	32.9

4. Experimente zur Stereoselektivität der Additionsreaktionen

a) Ausgangsmaterialien

cis-Buten (99.6% GC), trans-Buten (> 99% GC) und trans-Phenylpropen (100% GC) sind kommerziell erhältlich. cis-Phenylpropen c-3q wurde durch partielle katalytische Hydrierung aus Phenylpropin über 5% Pd auf $CaCO_3$, vergiftet mit Blei in Gegenwart von 3% Chinolin, erhalten [139]. Das für die Umsetzungen verwendete c-3q enthielt noch 2.2% Phenylpropan und 2.4% trans-Phenylpropen (GC).

Diphenylmethylbromid (26) wurde durch Umkristallisation des Handelspräparats aus Petrolether (Sdp. 40 - 60°C) gereinigt.

4-Methoxybenzylchlorid (29) wurde aus 4-Methoxybenzylalkohol durch Behandlung mit 32% Salzsäure gewonnen und durch Vakuumdestillation gereinigt.

b) Präparative Umsetzungen

1. trans-Buten (t-3e) und Diphenylmethylchlorid (1')

In eine Lösung von 3.05 g (15.1 mmol) 1' in 50 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C 8.00 g (143 mmol) t-3e einkondensiert. Dazu wurde eine Lösung von 6.46 mmol BCl_3 in 3.8 ml CH_2Cl_2 gegeben und 24 h bei -78°C belassen. Die gelbe Lösung wurde auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen, durchgeschüttelt und nochmals mit Ammoniaklösung ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Wasser wurde die organische Phase über $CaCl_2$ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel

abgezogen. Durch präp. Mitteldruckchromatographie (LiChroprep Si 60, 15 - 20 µm, Petrolether (Sdp. 40 - 60°C), 12.5 ml/min, 7 bar) konnten 25 mg 10e' (t_R = 12.9 min) im Gemisch mit nicht identifizierten Produkten, 145 mg 25e' (3.7%) (t_R = 16.8 min), 430 mg 24e' (11%) (t_R = 17.8 min) und 2.54 g eines Diastereomerengemisches aus t- und c-5e' (65%) (t_R = 18.6 min) getrennt werden.

c-1,t-2-Dimethyl-r-3-phenylindan (10e'), Sdp. 110 - 120°C (Bad)/0.2 Pa: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.15 (d, J = 6.5 Hz; 3 H, 2-CH_3), 1.37 (d, J = 6.8 Hz; 3 H, 1-CH_3), 1.91 (m; 1 H, 2-H), 2.80 (mc; 1 H, 1-H), 3.74 (d, J = 10.6 Hz; 1 H, 3-H), 6.62 - 7.46 (m; Aromaten-H). Diese Signale werden z.T. von Signalen der anderen Komponenten bei δ = 0.80 - 0.97 (m), 1.00 (d, J = 6.7 Hz), 1.30 - 1.43, 1.70 - 2.20 (m), 2.64, 2.95, 3.28 (3t), 3.42 - 3.70 (m) und 6.62 - 7.46 (m) überlagert. - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ = 15.75, 16.96 (2q; 1-CH_3, 2-CH_3), 45.47 (d; C-1), 54.94, 58.69 (2d; C-2, C-3), 143.58, 146.38, 148.11 (3s; C-7, C-8, C_{ipso}) sowie Signale im Vinyl-Bereich und Signale geringerer Intensität im Bereich 10 - 56 ppm.

2-Chlor-3-methyl-1,1-diphenylbutan (25e'), farblose Spieße aus Petrolether (Sdp. 40 - 60°C), Schmp. 87 - 88°C: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.73 (d; J = 6.70 Hz; 3 H, 4-H), 0.95 (d; J = 6.79 Hz; 3 H, 3-CH_3), 2.00 (m; 1 H, 3-H), 2.93 (dd, J= 6.86 Hz, J = 7.62 Hz; 1 H, 2-H), 5.38 (d, J = 7.78 Hz; 1 H, 1-H), 7.08 - 7.30 (m; 10 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 18.65, 21.67 (2q; C-4, 3-CH_3), 29.61 (d; C-3), 60.52, 65.39 (2d; C-1, C-2), 126.71, 127.44, 127.53, 127.93, 128.22, 129.90 (6d; Aromaten-C), 138.20, 140.77 (2s; C_{ipso}). - MS (70 eV): m/z = 260, 258 (2.7%, 8.2%, M^+), 222 (2), 217, 215 (0.08, 0.4), 207 (2), 193 (0.6), 181 (2), 180 (12), 179 (14), 178

(11), 167 (8), 165 (7), 152 (3), 91 (100).

2-Chlor-2-methyl-1,1-diphenylbutan (24e'), farblose Plättchen aus Petrolether (Sdp. 40 - 60°C), Schmp. 39°C: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.95 (t, J = 7 Hz; 3 H, 4-H), 1.47 (s; 3 H, 2-CH_3), 1.82 (m; 2 H, 3-H), 3.97 (s; 1 H, 1-H), 6.97 - 7.27 und 7.33 - 7.53 (2m; 10 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 9.20 (q; C-4), 28.62 (q; 2-CH_3), 36.75 (t; C-3), 62.92 (d; C-1), 76.59 (s; C-2), 126.74 (d; C_p), 128.03, 128.06, 130.06, 130.19, 130.22 (5d; Aromaten-C), 140.77, 140.87 (2s; C_{ipso}). - IR (Film): 3052, 3020 (Aryl-CH), 2968, 2932, 2880 (CH), 1598, 1494 (Aromaten-Gerüst), 1450 (CH_3-Def.), 1381 (CH_3-Def.), 1340, 1149, 1051, 1031, 840, 755, 744, 702 (out of plane), 669, 633, 604 cm^{-1}.

1-3-Chlor-2-methyl-1,1-diphenylbutan (t-5e')

2.43 g (43.3 mmol) t-3e wurden bei -78°C in eine Lösung von 1.04 g (7.6 mmol) $ZnCl_2$ und 1.24 ml Ether in 32 ml CH_2Cl_2 kondensiert. Dazu wurden innherhalb von 30 min 4.00 g (19.7 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 48 h wurde die Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Der farblose Rückstand (4.78 g) bestand nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum aus t-5e', 8e' und 24e' im Verhältnis von 1:0.1:0.2. Destillation bei 88 - 92°C (Bad)/0.1 Pa lieferte 4.71 g einer farblosen Flüssigkeit gleicher Zusammensetzung. Durch Kristallisation aus Pentan konnten 3.05 g (60%) t-5e' in farblosen rechteckigen Tafeln mit Schmp. 83 - 84°C erhalten werden.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.92 (d, J = 6.53 Hz; 3 H, 2-CH_3), 1.47 (d, J = 6.73 Hz; 3 H, 4-H), 2.51 (ddq, J = 1.70 Hz, J = 6.53 Hz, J = 11.4 Hz; 1 H, 2-H), 3.88 (d, J = 11.4 Hz; 1 H, 1-H), 4.00 (dq, J = 1.70 Hz, J = 6.73 Hz;

1 H, 3-H), 7.15 - 7.35 (m; 10 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 11.28 (q; 2-CH_3), 23.69 (q; C-4), 43.35 (d; C-2), 56.51, 60.97 (2d; C-1, C-3), 126.13, 126.32 (2d; C_p), 127.89, 128.04, 128.47, 128.59 (4d; C_o, C_m), 143.18, 143.43 (2s; C_{ipso}). - IR (KBr): 3080, 3020 (Aryl-CH), 2960, 2900, 2860 (CH), 1590, 1480 (Aromaten-Gerüst), 1440, 1370 (CH_3-Def.), 1300, 1240, 1130, 1060, 1020, 1000, 970, 900, 820, 740, 700, 690 (out of plane), 640 cm^{-1}. - MS (96 eV): m/z = 260, 258 (11%, 37%, M^+), 222 (2), 178 (3), 168 (44), 167 (100), 166 (37), 165 (42), 152 (37), 91 (19).

$C_{17}H_{19}Cl$ (258.8) Ber. C 78.90 H 7.40 Gef. C 78.87 H 7.30

Röntgenstrukturanalyse von t-5e' :

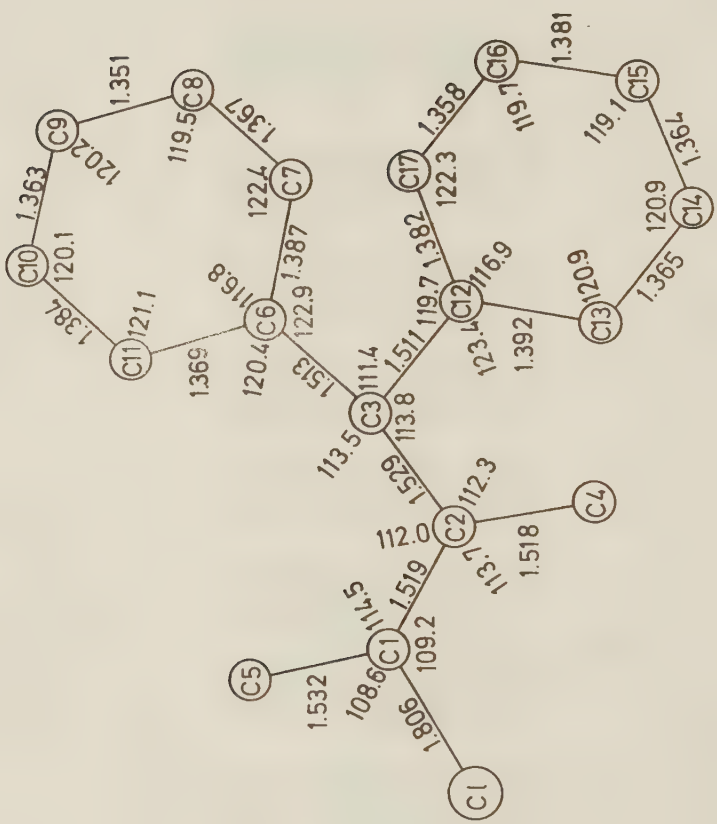
Raumgruppe	P $2_1/c$, Z = 4
Gitterkonstanten	a = 899.6 (4) pm β = 108.3°
	b = 1470.1 (4) pm
	c = 1150.7 (4) pm
	V = 1444.9 · 10^{-24} cm^3
Dichte	d_r = 1.19 g/cm^3

Intensitätsmessung	
Gerät	Philips PW 1100 - Diffraktometer
Strahlung	Ag - K_α
Meßbereich	$0° < \theta \leq 19°$
Reflexzahl	Gesamt 2766, davon 2384 unabhängige
	R = 0.120, R_w = 0.044
Programme	Crystan [140]

Tab. 45 Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von t-5e' (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cl	0.6870(2)	0.0353(6)	0.1960(9)	0.0360(2)	0.00622(5)	0.0182(1)	0.0004(9)	0.0122(1)	0.00348(5)
C1	0.6233(3)	-.0107(2)	0.3180(3)	0.0146(5)	0.0048(2)	0.0117(4)	-.0006(2)	0.0040(3)	0.0006(2)
C2	0.6940(3)	-.1047(2)	0.3515(2)	0.0125(4)	0.0046(1)	0.0090(3)	-.0003(2)	0.0026(3)	0.0006(2)
C3	0.6277(3)	-.1735(2)	0.2485(2)	0.0128(5)	0.0042(1)	0.0086(3)	-.0009(2)	0.0034(3)	0.0004(2)
C4	0.8717(3)	-.1051(2)	0.3973(3)	0.0141(5)	0.0056(2)	0.0152(4)	-.0008(3)	0.0008(4)	-.0006(2)
C5	0.6642(4)	0.0573(2)	0.4242(3)	0.0236(7)	0.0049(2)	0.0177(5)	-.0003(3)	0.0045(5)	-.0028(2)
C6	0.6992(3)	-.2672(2)	0.2485(2)	0.0128(5)	0.0042(1)	0.0086(3)	-.0009(2)	0.0034(3)	0.0004(2)
C7	0.6828(3)	-.3205(2)	0.3717(3)	0.0174(5)	0.0052(2)	0.0137(4)	0.0006(2)	0.0066(4)	0.0016(2)
C8	0.7477(3)	-.4052(2)	0.3966(3)	0.0217(6)	0.0047(2)	0.0156(4)	-.0003(3)	0.0045(4)	0.0024(2)
C9	0.8329(4)	-.4386(2)	0.3282(3)	0.0232(7)	0.0049(2)	0.0189(5)	0.0024(3)	0.0006(5)	-.0012(2)
C10	0.8535(4)	-.3883(2)	0.2349(3)	0.0282(7)	0.0084(2)	0.0143(5)	0.0048(3)	0.0072(5)	-.0020(3)
C11	0.7862(3)	-.3029(2)	0.2095(3)	0.0205(6)	0.0067(2)	0.0102(4)	0.0030(3)	0.0060(4)	-.0002(2)
C12	0.4510(3)	-.1778(1)	0.2042(2)	0.0120(4)	0.0032(1)	0.0082(3)	0.0002(2)	0.0018(3)	-.0004(2)
C13	0.3612(3)	-.1926(2)	0.2813(2)	0.0136(5)	0.0071(2)	0.0101(4)	+.0004(2)	0.0036(3)	0.0019(2)
C14	0.2020(3)	-.1986(2)	0.2358(3)	0.0147(5)	0.0070(2)	0.0154(4)	0.0003(3)	0.0071(4)	0.0025(2)
C15	0.1261(3)	-.1889(2)	0.1136(3)	0.0137(5)	0.0055(2)	0.0171(5)	-.0010(2)	-.0004(4)	0.0002(2)
C16	0.2125(3)	-.1720(2)	0.0356(3)	0.0201(6)	0.0066(2)	0.0102(4)	-.0008(3)	0.0002(4)	-.0008(2)
C17	0.3710(3)	-.1672(2)	0.0811(2)	0.0166(5)	0.0052(2)	0.0095(4)	0.0012(2)	0.0034(4)	-.0001(2)

Abb.7 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (Grad) in t-5e'



Tab.46 Vergleich zwischen berechneten (MM2) und experimentellen Bindungslängen (Å) in t-5e'.

	r(MM2)	r(Röntgenst.)		r(MM2)	r(Röntgenst.)
C1-C5	1.537	1.532	C2-C 4	1.543	1.518
C1-C2	1.549	1.519	C3-C12	1.522	1.513
C1-C1	1.794	1.806	C3-C 6	1.523	1.511
C2-C3	1.551	1.529			

Tab.47 Vergleich zwischen berechneten (MM2) und experimentellen Bindungswinkeln in t-5e'.

	φ (MM2)	φ (Röntgenst.)		φ (MM2)	φ (Röntgenst.)
C5-C1-C2	113.7	114.5	C1-C2-C 4	112.7	113.7
C5-C1-C1	109.3	108.6	C3-C2-C 4	110.6	112.3
C2-C1-C1	112.6	109.2	C2-C3-C 6	116.6	113.8
C1-C2-C3	113.0	112.0	C2-C3-C12	113.0	113.5

Tab.48 Vergleich zwischen berechneten (MM2) und experimentellen Diederwinkeln in t-5e'.

	θ (MM2)	θ (Röntgenst.)		θ (MM2)	θ (Röntgenst.)
C5-C1-C2-C3	170.0	171.3	C3-C2-C1-C1	64.91	76.15
C5-C1-C2-C4	63.77	50.38	C4-C2-C1-C1	62.28	62.21
C1-C2-C3-C6	52.94	43.95	C4-C2-C3-C 6	179.8	178.2
C1-C2-C3-C12	178.9	167.0	C4-C2-C3-C12	53.79	31.13

2. cis-Buten (c-3e) und Diphenylmethylchlorid (1')

Eine Lösung von 3.90 g (69.5 mmol) c-3e in 50 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit einer Lösung von 2.59 g (19.0 mmol) $ZnCl_2$ in 3.1 ml Ether und 6.2 ml CH_2Cl_2 versetzt. Anschließend wurden innerhalb von 15 min 5.00 g (24.7 mmol) 1' in 20 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 8 h wurde die Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Es wurden 5.80 g eines schwach gelblichen Öls, das aus c-5e', 24e' und 8e' im Verhältnis 1:0.2:0.6 bestand, erhalten. Umkristallisation aus Ethanol ergab 2.40 g (38%) u-3-Chlor-2-methyl-1,1-diphenylbutan (c-5e') in feinen verfilzten Nadeln mit Schmp. 79 - 81°C. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.93 (d, J = 6.4 Hz; 3 H, 2-CH_3), 1.30 (d, J = 6.9 Hz; 3 H, 4-H), 2.88 (m; 1 H, 2-H), 3.62 (d, J = 11.2 Hz; 1 H, 1-H), 4.08 (dq; J = 6.9 Hz, J = 3.4 Hz; 1 H, 3-H), 7.22 (mc; 10 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 12.13, 17.81 (2q; C-4, 2 Me), 43.71 (d; C-2), 56.45, 59.85 (2d; C-1, C-3), 126.32, 126.47 (2d, C_p), 127.47, 127.77, 128.53, 128.80 (4d; C_o, C_m), 142.70, 143.30 (2s; C_i). - MS (70 eV): m/z = 260, 258 (1.1%, 3.8%, M^+), 223 (3), 222 (16), 208 (4), 207 (9), 193 (12), 179 (6), 178 (6), 168 (34), 167 (100), 166 (12), 165 (34), 152 (19), 129 (12), 115 (11), 91 (21).

$C_{17}H_{19}Cl$ (258.8) Ber. C 78.90 H 7.40 Gef. C 78.90 H 7.40

In gleicher Weise wurden 3.73 g (66.5 mmol) c-3e mit 5.19 g (25.6 mmol) 1' in 50 ml CH_2Cl_2 bei -78°C in Gegenwart einer Lösung von 0.78 g (5.7 mmol) $ZnCl_2$ in 0.9 ml Ether und 1.5 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Das nach 72 h erhaltene Produktgemisch bestand nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum aus 5e', 8e' und 24e' im Verhältnis 1.0:0.2:0.8. Vakuumdestillation bei 85 - 95°C (Bad)/0.13 Pa ergab 5.44 g (87%) einer farblosen Flüssigkeit ähnlicher Zusammensetzung.

1,1-Diphenyl-2-methyl-1-buten (8e')

0.708 g (2.74 mmol) t-5e' wurden bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 2.8 g (21 mmol) $ZnCl_2$ in 3.3 ml Ether und 6.7 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 93.5 h wurde die Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Vakuumdestillation des rötlichen Rückstandes (0.533 g) bei 65 - 73°C (Bad)/0.13 Pa ergab 0.489 g (80%) 8e' als farblose Flüssigkeit. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.03 (verzerrtes t, J = 7.5 Hz; 3 H, 4-H), 1.77 (s; 3 H, 2-CH_3), 2.15 (verzerrtes q, J = 7.5 Hz; 2 H, 3-H), 7.15 (mc; 10 H, Aromaten-H).

$C_{17}H_{18}$ (222.3) Ber. C 91.84 H 8.16 Gef. C 91.49 H 8.07

3. trans-Phenylpropen (t-3q) und Diphenylmethylchlorid (1')

Eine Lösung von 0.80 g (6.8 mmol) t-3q in 15 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C zuerst mit einer Lösung von 0.26 g (1.9 mmol) $ZnCl_2$ in 0.3 ml Ether und 0.6 ml CH_2Cl_2 versetzt, anschließend wurde eine Lösung von 1.30 g (6.41 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 10 min zugetropft und 13.5 h bei -78°C belassen. Die Lösung wurde auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Aus dem Rückstand wurde überschüssiges t-3q bei 120°C (Bad)/70 Pa abdestilliert. Umkristallisation des Rohproduktes (1.29 g) ergab 1.23 g (60%) u-1-Clor-2-methyl-1,3,3-triphenylpropan (t-5q') in farblosen Spießen mit Schmp. 90 - 91°C. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.83 (d, J = 6.47 Hz; 3 H, 2-CH_3), 2.79 (ddq, J = 2.09 Hz, J = 6.47 Hz, J = 11.2 Hz; 1 H, 2-H), 4.02 (d, J = 11.2 Hz; 1 H, 3-H), 4.97 (d, J = 2.09 Hz; 1 H, 1-H), 7.10 - 7.50 (m; 15 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 11.19 (q; 2-CH_3), 45.38

(d; C-2), 56.51 (d; C-3), 66.40 (d; C-1), 126.23, 126.56, 126.92, 127.32, 127.86, 127.98, 128.47, 128.83 (8d; C_p, C_m, C_o), 140.82, 143.03, 143.21 (3s; C_i). - MS (70 eV): m/z = 322, 320 (6%, 18%, M^+), 284 (2), 167 (100), 165 (12), 152 (6), 118 (26), 117 (19), 91 (13).

$C_{22}H_{21}Cl$ (320.9) Ber. C 82.35 H 6.60 Gef. C 82.47 H 6.64

4. cis-Phenylpropen (c-3q) und Diphenylmethylchlorid (1')

Eine Lösung von 1.77 g (15.0 mmol) c-3q in 30 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit einer Lösung von 0.52 g (3.8 mmol) $ZnCl_2$ in 0.62 ml Ether und 1.2 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurde innerhalb von 15 min eine Lösung von 2.00 g (9.87 mmol) 1' in 10 ml CH_2Cl_2 getropft und 3.5 h bei -78°C belassen. Die Lösung wurde auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Es wurden 2.78 g einer farblosen Flüssigkeit eines Diastereomerengemisches aus t- und c-5q' erhalten. Durch wiederholte Extraktion der Kristallmasse mit Ethanol und Umkristallisation des Filtrats konnte 1-1-Chlor-2-methyl-1,3,3-triphenylpropan (c-5q') vom Schmp. 117 - 118°C in farblosen Nadeln erhalten werden. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.86 (d, J = 6.62 Hz; 3 H, 2-CH_3), 3.16 (ddq, J = 4.86 Hz, J = 6.62 Hz, J = 10.0 Hz; 1 H, 2-H), 3.65 (d, J = 10.0 Hz; 1 H, 3-H), 5.02 (d, J = 4.86 Hz; 1 H, 1-H), 7.10 - 7.50 (m; 15 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 13.14 (2-CH_3), 44.53 (C-2), 54.97 (C-3), 65.16 (C-1), 126.35, 127.98, 128.38, 128.86 (C_p, C_o, C_m), 137.93, 142.70, 142.91 (C_{ipso}).

t-2-Methyl-r-1-c-3-diphenylindan [109] (10q')

Eine Lösung von 2.64 g (22.3 mmol) t-3q und 3.02 g (14.9 mmol) 1' in 50 ml

CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit 2.0 ml einer 4.56 M $TiCl_4$-Lsg. in CH_2Cl_2 versetzt und 45 min bei -78°C belassen. Die rot gefärbte Lösung wurde auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Umkristallisation aus Ethanol ergab 3.70 g (87%) 10q' in farblosen Nadeln mit Schmp. 92 - 93°C (Lit. 91 - 92°C). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.04 (d, J = 6 Hz; 3 H, 2-CH_3), 2.33 (mc; 1 H, 2-H), 3.75 (d, J = 10.5 Hz; 2 H, 1-H, 3-H), 6.75 - 7.25 (m; 14 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 15.41 (q; 2-CH_3), 56.67 (d; C-2), 58.39 (d; C-1, C-3), 124.34 (d; C_p), 126.53, 126.71, 128.35, 128.71 (4d; C_p, C_o, C_m), 143.06, 146.67 (2s; C_{ipso}). - IR (KBr): 3020 (Aryl-CH), 2940, 2920, 2880, 2840 (CH), 1590, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1440 (CH_3-Def.), 1360, 1350, 1200, 1150, 1120, 1070, 1020, 760, 740, 730, 690 (out of plane), 640 cm^{-1}. - MS (90 eV) m/z = 284 (99%, M^+), 269 (12), 255 (40), 239 (15), 206 (82), 193 (61), 191 (71), 179 (100), 178 (99), 165 (45), 152 (25), 126 (22).

$C_{22}H_{20}$ (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.98 H 6.83

Mit cis-Phenylpropen (c-3q) wird unter den gleichen Bedingungen ebenfalls 10q' erhalten.

5. Cyclohexen (3ll) und Diphenylmethylchlorid (1')

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.540 g (6.57 mmol) 3ll in 40 ml CH_2Cl_2 wurden 1.0 ml einer 1 M Lösung von BCl_3 in CH_2Cl_2 gegeben und dann innerhalb 15 min 1.04 g (5.13 mmol) 1' in 20 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 5 h wurde die anfangs hellgelbe, später rotbraune Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand enthielt

als Hauptkomponenten 2411' und 811' im Verhältnis 1.3:1.0. Umkristallisation aus n-Pentan ergab 0.70 g (48%) 1-Benzhydryl-1-chlor-cyclohexan (2411') in farblosen feinen Nadeln mit Schmp. 130 - 132°C. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.87 - 2.07 (m; 10 H, Cyclohexyl-H), 3.97 (s; 1 H, Benzhydryl-H), 7.07 - 7.70 (m; 10 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 21.90 (t; C-3, C-5), 25.09 (t; C-4), 39.65 (t; C-2, C-6), 64.49 (d; Benzhydryl-C), 76.72 (s; C-1), 126.65 (d; C_p), 127.89, 130.23 (2d; C_o, C_m), 140.36 (s; C_{ipso}). - MS (70 eV): m/z = 286, 284 (1.3%, 4.2%, M^+), 248 (29), 219 (2), 205 (10), 191 (3), 180 (8), 179 (6), 168 (38), 167 (100), 165 (18).

$C_{19}H_{21}Cl$ (284.8) Ber. C 80.12 H 7.43 Gef. C 79.86 H 7.20

1,1-Diphenylcyclohexyliden (811')

80 mg (0.28 mmol) 2411' wurden in 20 ml tert Butanol gelöst, mit 1400 mg (12.5 mmol) Kalium-tert-butoxid versetzt und 8.5 h auf 100°C erhitzt. Die Mischung wurde auf Wasser gegossen, mit CH_2Cl_2 extrahiert, über $CaCl_2$ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Umkristallisation des Rückstandes aus Ethanol ergab 62 mg (89%) farblose Säulen von 811' mit Schmp. 81 - 82°C.- ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.27 (s; 2 H, 5-H), 1.62 (br.s; 4 H, 4-H), 2.25 (mc; 4 H, 3-H), 7.00 - 7.30 (mc; 10 H, Aromaten-H). - MS (70 eV): m/z = 248 (100%, M^+), 219 (10), 206 (24), 205 (58), 203 (16), 202 (15), 192 (24), 191 (32), 189 (17), 180 (45), 179 (43), 178 (26), 170 (18), 167 (44), 165 (71), 157 (18).

$C_{19}H_{20}$ (248.4) Ber. C 91.88 H 8.12 Gef. C 92.14 H 7.94

6. trans-Buten (t-3e) und Bis-(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 3.40 g (14.7 mmol) 1'' in 70 ml CH_2Cl_2

wurden 2.30 g (41.0 mmol) t-3e einkondensiert und eine Lösung von 0.834 g (6.12 mmol) $ZnCl_2$ in 1.0 ml Ether und 2.0 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Nach 22 h wurde die Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Es wurden 4.00 g einer trüben farblosen Flüssigkeit erhalten, welche nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum aus 5e'' (t-5e'' : c-5e'' > 20) und 8e'' im Verhältnis 1.0:0.05 bestand. Umkristallisation aus Petrolether (Sdp: 40 - 60°C) ergab 3.60 g (12.6 mmol) 1-3-Chlor-2-methyl-1,1-bis(4-methylphenyl)butan (t-5e'') in farblosen hexagonalen Säulen (86%) Schmp. 77 -78°C. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.91 (d, J = 6.60 Hz; 3 H, 2-CH_3), 1.47 (d, J = 6.55 Hz; 3 H, 4-H), 2.27 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.45 (ddq, J = 1.70 Hz, J = 11.4 Hz, J = 6.60 Hz; 1 H, 2-H), 3.80 (d, J = 11.4 Hz; 1 H, 1-H), 4.10 (dq, J = 1.70 Hz, J = 6.55 Hz; 1 H, 3-H), 7.00 - 7.22 (m; 8 H, Aryl-H). - IR (KBr): 3040, 3000 (Aryl-H), 2960, 2900 (CH), 1500 (Aromaten-Gerüst), 1440, 1400 (CH_3-Def.), 1370, 1320 (CH_3-Def.), 1290, 1240, 1200, 1140, 1120, 1100, 1070, 1030, 1010, 1000, 960, 920, 840, 820, 800, 750 (out of plane), 710, 640, 630 cm^{-1}. - MS (96 eV): m/z = 288, 286 (1.4%, 5%, M^+), 195 (100), 181 (8), 180 (9), 179 (7), 165 (16).

$C_{19}H_{23}Cl$ (286.9) Ber. C 79.56 H 8.08 Gef. C 79.13 H 8.06

7. cis-Buten (c-3e) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 3.40 g (14.7 mmol) 1'' in 60 ml CH_2Cl_2 wurden 2.70 g (48.1 mmol) c-3e einkondensiert und eine Lösung von 0.834 g (6.12 mmol) $ZnCl_2$ in 1.0 ml Ether und 2.00 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Nach 15 h wurde die orangegefärbte Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Die erhaltene farblose Flüssigkeit bestand nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum aus t-5e'', c-5e'', 8e'' und 24e'' im

Verhältnis 0.12 : 1.0 : 0.11 : 0.16. - Vakuumdestillation (128 - 135°C (Bad)/0.67 Pa) ergab 3.30 g (79%) einer Flüssigkeit ähnlicher Zusammensetzung. u-3-Chlor-2-methyl-1,1-bis(4-methylphenyl)butan (c-5e''). - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.90 (d, J = 6.5 Hz; 3 H, 2-Me), 1.27 (d, J = 6.6 Hz; 3 H, 4-H), 2.20 (s; 6 H, Ar-CH_3), 2.80 (ddq, J = 3.2 Hz, J = 6.5 Hz, J = 11.1 Hz; 1 H, 2-H), 3.50 (d, J = 11.1 Hz; 1 H, 1-H), 4.07 (dq, J = 3.2 Hz, J = 6.5 Hz; 1 H, 3-H), 6.73 - 7.23 (m; 8 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3020 (Aryl-H), 2960, 2800 (CH), 1510 (Aromaten-Gerüst), 1450, 1380 (CH_3-Def.), 1250, 1120, 1100, 1040, 1010, 840, 800, 760 (out of plane), 710, 660 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 288, 286 (0.5%, 1.5%, M^+), 277 (0.3), 263 (0.3), 250 (12), 235 (12), 221 (3), 206 (2), 195 (100), 180 (10), 179 (7), 178 (6), 165 (12). $C_{19}H_{23}Cl$ (286.9)

2-Methyl-1,1-bis(4-methylphenyl)-1-buten (8e'')

1.60 g (5.58 mmol) t-5e'' und 2.78 g (20.4 mmol) $ZnCl_2$ wurden in 3.3 ml Ether und 6.7 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach 5 Tagen bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. - Vakuumdestillation des Rückstandes bei 110 - 115°C (Bad)/6.7 Pa ergab 0.169 g (44%) 8e'' als farblose Flüssigkeit. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.03 (t, J = 6.9 Hz; 3 H, 4-H), 1.77 (s; 3 H, 2-Me), 2.13 (br.q, J = 6.9 Hz; 2 H, 3-H), 2.30 (s; 6 H, Aryl-CH_3), 6.98 (s; 8 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3020 (Aryl-H), 2960, 2920, 2860 (CH), 1510 (Aromaten-Gerüst), 1460, 1450 (CH_3-Def.), 1180, 1110, 1070, 1020, 910, 820, 800 (out of plane), 620 cm^{-1}.

$C_{19}H_{22}$ (250.4) Ber. C 91.14 H 8.86 Gef. C 90.99 H 8.84

8. trans-Phenylpropen (t-3g) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

1.21 g (10.2 mmol) t-3g wurden in 60 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.278 g (2.04 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dann wurden innerhalb von 10 min 2.01 g (8.71 mmol) 1'' in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 3 h wurde die gelb gefärbte Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Destillation des Rückstandes (175 - 185°C (Bad)/0.13 Pa) ergab 2.70 g (89%) u-1-Chlor-2-methyl-3,3-bis(4-methylphenyl)-1-phenylpropan (t-5g'') als farblose spröde Masse. - Umkristallisation aus Ethanol lieferte t-5g'' in farblosen Nadeln mit Schmp. 84 - 85°C. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.82 (d, J = 6.5 Hz; 3 H, 2-Me), 2.23 und 2.30 (2s; 6 H, Aryl-CH_3), 2.62 (ddq, J = 2.0 Hz, J = 6.5 Hz, J = 10.7 Hz; 1 H, 2-H), 3.92 (d, J = 10.7 Hz; 1 H, 3-H), 4.92 (d, J = 2.0 Hz; 1 H, 1-H), 6.87 - 7.47 (m; 8 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3040, 3020 (Aryl-H), 2980, 2920 (CH), 1510 (Aromaten-Gerüst), 1480, 1450 (CH_3-Def.), 1380, 1310, 1240, 1130, 1020, 870, 840, 800, 760, 750 (out of plane), 690, 640, 620 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 350, 348 (1.8%, 5.1%, M^+), 312 (4.7), 311 (1.0), 297 (1.6), 283 (0.7), 234 (0.7), 221 (1.4), 220 (1.4), 219 (0.9), 207 (1.5), 205 (1.3), 195 (100), 180 (8.8), 179 (5.2), 178 (3.6), 165 (9.0).

$C_{24}H_{25}Cl$ (348.9) Ber. C 82.62 H 7.22 Gef. C 82.33 H 7.20

9. cis-Phenylpropen (c-3g) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

Eine Lösung von 0.780 g (6.60 mmol) c-3g in 50 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit einer Lösung von 0.278 g (2.04 mmol) $ZnCl_2$ in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurde innerhalb von 15 min eine Lösung von 1.00 g (4.33 mmol) 1'' in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 2 h wurde die rot gefärbte

Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Der erhaltene farblose Rückstand bestand nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum aus t- und c-5q'' im Verhältnis 2:1. - Vakuumdestillation (175 - 180°C (Bad)/0.13 Pa ergab 1.10 g (73%) eines farblosen viskosen Öls ähnlicher Zusammensetzung. 1-1-Chlor-2-methyl-3,3-bis(4-methylphenyl)-1-phenylpropan (c-5q''): ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.80 (d, J = 6.5 Hz; 3 H, 2-CH_3), 2.23 und 2.30 (2s; 6 H, Ar-CH_3), 3.07 (m; 1 H, 2-H), 3.58 (d, J = 9.5 Hz; 1 H, 3-H), 4.98 (d, J = 4.5 Hz; 1 H, 1-H), 6.80 - 7.50 (m; 15 H, Aromaten-H).

10. trans-Buten (t-3e) und Diphenylmethylbromid (26)

1.50 g (26.7 mmol) t-3e wurden bei -78°C in eine Lösung von 2.74 g (12.2 mmol) $ZnBr_2$ in 54 ml CH_2Cl_2 und 2.0 ml Ether einkondensiert. Anschließend wurde eine Lösung von 4.91 g (19.9 mmol) 26 in 10 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 40 min zugetropft. Nach 46 h wurde die Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Der Rückstand (5.60 g) bestand nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum aus t-27e mit Spuren von c-27e und 8e' im Verhältnis 1.0:0.17. - Umkristallisation aus Ethanol ergab 4.10 g (68%) farblose Spieße von 1-3-Brom-2-methyl-1,1-diphenylbutan (t-27e) vom Schmp. 82 - 84°C. - ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.90 (d, J = 6.3 Hz; 3 H, 2-CH_3), 1.57 (d, J = 6.8 Hz; 3 H, 4-H), 2.17 (ddq, J = 1.8 Hz, J = 6.3 Hz, J = 11 Hz; 1 H, 2-H), 3.83 (d, J = 11 Hz; 1 H, 1-H), 4.00 (dq, J = 1.8 Hz, J = 6.8 Hz; 1 H, 3-H), 7.00 - 7.40 (m; 10 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3080, 3060, 3020 (Aryl-H), 2980, 2920, 2880 (CH), 1590, 1570 (Aromaten-Gerüst), 1480, 1440, 1360, 1340 (CH_3-Def.), 1300, 1230, 1170, 1120, 1110, 1070, 1060, 1030, 1020, 1000, 960, 930, 890, 850, 820, 740, 690 (out of plane), 640, 620, 600 cm^{-1}.

$C_{17}H_{19}Br$ (303.3) Ber. C 67.33 H 6.32 Gef. C 66.78 H 6.16

11. cis-Buten (c-3e) und Diphenylmethylbromid (26)

In eine Lösung von 3.19 g (14.2 mmol) $ZnBr_2$ in 55 ml CH_2Cl_2 und 2.3 ml Ether wurden bei -78°C 4.70 g (83.8 mmol) c-3e einkondensiert. Anschließend wurde eine Lösung von 5.53 g (22.4 mmol) 26 in 10 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 20 min zugetropft und 45 h bei -78°C belassen. Die Lösung wurde auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Die erhaltene Flüssigkeit bestand nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum aus c-27e mit Spuren an t-27e, 8e' und 28e im Verhältnis 1:0.4:0.3. - u-3-Brom-2-methyl-1,1-diphenylbutan (c-27e): ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.97 (d, J ≈ 6 Hz; 3 H, 2-CH_3), 1.47 (d, J ≈ 7 Hz; 3 H, 4-H), 3.00 (m; 1 H, 2-H), 3.57 (d, J ≈ 11 Hz; 1 H, 1-H), 4.17 (dq, J ≈ 3 Hz, J ≈ 7 Hz; 1 H, 3-H), 7.00 - 7.50 (m; 10 H, Aromaten-H).

12. trans-Buten (t-3e) und 4-Methoxybenzylchlorid (29)

Eine Lösung von 2.81 g (50.1 mmol) t-3e in 40 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit einer Lösung von 1.30 g (9.54 mmol) $ZnCl_2$ in 1.6 ml Ether und 3.1 ml CH_2Cl_2 versetzt. Anschließend wurde eine Lösung von 2.00 g (12.8 mmol) 29 in 20 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 25 min zugetropft. Nach 8 h wurde die rosafarbene Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie üblich aufgearbeitet. - Vakuumdestillation des Rückstandes (60 - 70°C (Bad)/1 Pa) ergab 1.99 g (73%) einer farblosen Flüssigkeit, die aus t-30e neben einer geringen Menge an c-30e bestand. - 1-2-Chlor-3-methyl-4-(4-methoxyphenyl)butan (t-30e): ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.98 (d, J ≈ 6.50 Hz; 3 H,

3-CH_3), 1.47 (d, J = 6.74 Hz; 3 H, 1-H), 1.92 (m; 1 H, 3-H), 2.51 und 2.75 (AB-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} = 13.7 Hz, J_{AX} = 7.14 Hz, J_{BX} = 7.57 Hz; 2 H, 4-H), 3.80 (s; 3 H, OCH_3), 4.06 (dq, J = 6.74 Hz, J = 2.52 Hz; 1 H, 2-H), 6.86 und 7.13 (genähert als AB-System, J = 8.71 Hz; 4 H, Aromaten-H).

13. cis-Buten (c-3e) und 4-Methoxybenzylchlorid (29)

Eine Lösung von 3.60 g (64.2 mmol) c-3e in 40 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit einer Lösung von 1.30 g (9.54 mmol) $ZnCl_2$ in 1.6 ml Ether und 3.1 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurde eine Lösung von 2.00 g (12.8 mmol) 29 in 20 ml CH_2Cl_2 getropft und 8 h bei -78°C belassen. Die rot gefärbte Lösung wurde auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Die erhaltene Flüssigkeit bestand nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum aus einem Diastereomerengemisch aus c-30e und t-30e neben 31e im Verhältnis 1.5:1. - Vakuumdestillation (55 - 60°C (Bad)/1 Pa) ergab 2.23 g (82%) einer farblosen Flüssigkeit ähnlicher Zusammensetzung. - u-2-Chlor-3-methyl-4-(4-methoxyphenyl)butan (c-30e): ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.93 (d, J = 6.75 Hz; 3 H, 3-CH_3), 1.50 (d, J = 6.73 Hz; 3 H, 1-H), 2.07 (m; 1 H, 3-H), 2.41 und 2.80 (AB-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} = 13.59 Hz, J_{AX} = 5.20 Hz, J_{BX} = 9.02 Hz; 2 H, 4-H), 3.79 (s; 3 H, OCH_3), 4.03 (dq, J = 6.73 Hz, J = 4.88 Hz; 1 H, 2-H), 6.80 - 7.30 (m; 4 H, Aromaten-H). - 2-Chlor-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-butan (31e): ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.08 (t, J = 7.34 Hz; 3 H, 4-H), 1.76 (m; 2 H, 3-H), 2.98 und 3.03 (AB-System, J = 14.1 Hz; 2 H, 1-H), 3.80 (s; 3 H, OCH_3), 6.80 - 7.30 (m; Aromaten-H).

c) Bestimmung der Stereoselektivität

1. Umsetzung von Diphenylmethylchlorid (1') mit 2-Butenen (c- und t-3e) in Gegenwart verschiedener Lewis-Säuren bei -78°C

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1' in 50 ml abs. CH_2Cl_2 wurde das Olefin einkondensiert und die Reaktion durch Zugabe einer 1 M Lsg. der Lewis-Säure in abs. CH_2Cl_2 gestartet. Zinkchlorid wurde als Zinkchlorid-Ether-Komplex in abs. Dichlormethan eingesetzt. Nach Ablauf der Reaktion wurde auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen, mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mittels HPLC aufgetrennt. Tab. 49 gibt die Einwaagen und Produktverhältnisse wieder. Da auf der polaren stationären Phase die Trennung der beiden Diastereomeren c- und t-5e' nicht ausreichend war, auf der unpolaren Phase aber t-5e' teilweise von 26e' überdeckt wurde, wurde das Diastereomeren-Verhältnis t-5e' : c-5e' mittels Gl (8) berechnet.

$$\frac{t\text{-}5e'}{c\text{-}5e'} = \frac{\dfrac{t\text{-}5e' + 24e}{c\text{-}5e'} - \dfrac{24e'}{5e'}}{\dfrac{24e'}{5e'} + 1} \qquad (8)$$

Chromatographische Trennung:

a) Stationäre Phase: Nucleosil 50-5

Mobile Phase : Isooctan

Fluß : 1.40 ml/min

Druck : 9.65 MPa

Meßwellenlänge : 250 nm

Retentionszeiten:

25e' : 9.60 min

24e' : 10.70 min

c-5e': 11.20 min

t-5e': 11.80 min

b) Stationäre Phase: Nucleosil 5 C_{18}

Mobile Phase : MeCN : H_2O : THF = 38 : 38 : 24

Fluß : 1.40 ml/min

Druck : 24.8 MPa

Meßwellenlänge : 254 nm

Retentionszeiten:

1' : 7.34 min

24e' : 12.59 min

t-5e': 12.75 min

c-5e': 13.31 min

25e' : 13.79 min

8e' : 16.59 min

Tab.49 Produktverhältnisse der Addition von Diphenylmethylchlorid (1') an 2-Butene bei -78°C

	Olefin	1'	Lewis-Säure	t_R	8e' / 5e'	24e' / 5e'	25e' / 5e'	(t-5e' + 24e') / c-5e'	t-5e' / c-5e'
t-3e	3.41	0.506	1.9 $ZnCl_2$	14	0.088	0.153 b), 0.159 c)	0.0408 b), 0.0373 c)	26.0 c)	22.3 d)
	8.54	0.512	1.9	17		0.222 b), 0.234 c)	0.0393 b), 0.0313 c)	27.0 c)	21.9 d)
	3.41	0.514	1.7 BCl_3	14		0.292 b), 0.291 c)	0.0897 b), 0.0772 c)	9.39 c)	6.80 b), 7.05 d)
	8.54	0.513	1.7	17		0.284 b), 0.299 c)	0.0700 b), 0.0717 c)	10.2 c)	7.05 b), 7.62 d)
	8.54	0.552	1.0 $SnCl_4$	17		0.253 b), 0.290 c)	0.0725 b), 0.0663 c)	14.8 c)	11.2 b), 11.3 d)
	8.54	0.504	2.0	19		0.269 b), 0.297 c)	0.0168 b), 0.0151 c)	13.9 c)	10.7 b), 10.5 d)
	3.41	0.498	2.0 $TiCl_4$	14		0.0264 b)	< 0.001 b)		> 280 b)
	8.54	0.538	1.9	22		0.0446 b), 0.0494 c)	< 0.001 b)		> 280 b)
c-3e	3.41	0.481	1.9 $ZnCl_2$	14	0.101	0.828 b)	0.0689 b)		0.178 b)
	8.54	0.500	1.9	14		1.01 b), 0.830 c)	0.0676 b), 0.0681 c)		0.152 b)
	8.54	0.488	1.9	22		0.793 b), 0.822 c)	0.0313 b)		0.149 b)
	8.54	0.532	1.7 BCl_3	14		1.69 b), 1.70 c)	≤ 0.001 b), 0.0835 c)	0.199 b)	
	8.54	0.555	1.9	22		1.79 b), 1.67 c)	≤ 0.001 b)		0.198 b)
	3.41	0.495	2.0 $SnCl_4$	14	0.0132	2.04 b), 1.93 c)	0.0353 b), (0.175 c))	0.0935 b)	
	8.54	0.542	1.0	14		1.93 b), 1.83 c)	0.0142 b), (0.769 c))	0.0926 b)	
	3.41	0.550	2.0 $TiCl_4$	14	0.0137	0.214 b), 0.247 c)	< 0.001 b)		0.0383 b)
	8.54	0.526	1.0	14		0.292 b), 0.286 c)	< 0.001 b)		0.0383 b)
	8.54	0.555	1.9	22		(0.0261 b))	< 0.001 b)		0.0386 b)

a) Mittels ^{1}H-NMR bestimmt. b) Trennung a. c) Trennung b. d) Berechnet nach Gl. 8.

2. Umsetzung von Diphenylmethylchlorid (1') mit trans-Phenylpropen (t-3g) und cis-Phenylpropen (c-3g) in Gegenwart verschiedener Lewis-Säuren bei -78°C.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Tab. 50 gibt die eingesetzten Mengen wieder. Eine Lösung von Olefin und 1' bzw. 1'' in 50 ml abs. CH_2Cl_2 wurde auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung der Lewis-Säure in CH_2Cl_2 versetzt. Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten gezogene Proben wurden mit konz. wäßr. Ammoniak ausgeschüttelt und mittels GC bzw. HPLC vermessen.

Bestimmung der Produktverhältnisse mittels HPLC:

Stationäre Phase : Nucleosil 7 OH (Diol)

Mobile Phase : Isooctan : t-Butylmethylether = 125 : 1

Fluß : 1.40 ml/min

Druck : 9.65 MPa

Meßwellenlänge : 254 nm

Retentionszeiten:

t-3g, c-3g: 2.78 min 10g' : 3.25 min 1' : 3.78 min

c-5g' : 4.27 min t-5g' : 4.50 min

Bestimmung des Isomerenverhältnisses im noch nicht abreagierten Olefin:

Säule : Apiezon L Retentionszeiten: Phenylpropan : 2.18 min

Säulentemp. : 100°C c-3g : 2.76 min

Trägergas : N_2 t-3g : 3.70 min

Detektor : FID

Tab.50 Diastereomerenverhältnisse bei der Umsetzung der 1-Phenylpropene (3g) mit Diphenylmethylchlorid (1') bei -78°C.

	Olefin mmol	1' mmol	Lewis-Säure mmol	t_R min	% Umsatz	c-5g' /t-5g'	t-3g / c-3g
t-3g	0.733	0.534	1.9 $ZnCl_2$	1	14	0.0147	
				5	56	0.0184	600
				10	74	0.0172	500
				20	91	0.0180	300
				30	96	0.0156	300
				60	100	0.0159	200
t-3g	0.693	0.527	1.9 $ZnCl_2$	1.5	18	0.0145	
				2.0	27	0.0194	
				2.5	29	0.0168	
				3.0	31	0.0160	
				3.5	76	0.0146	
				60	95	0.0149	
				120	100	0.0161	
				360	100	0.0167	
t-3g	0.737	0.533	0.26 BCl_3	1	51	0.149 a)	
				2	82	0.155	400
				3	94	0.148	400
				15	100	0.148	300
				30	100	0.145	300
t-3g	0.688	0.514	0.25 BCl_3	0.5	7	0.148 a)	
				1	16	0.145	
				1.5	24	0.147	
				2	32	0.143	
				2.5	39	0.144	
				3	46	0.146	
				15	96	0.146	
				30	98	0.146	

	Olefin mmol	1' mmol	Lewis-Säure mmol	t_R min	% Umsatz	c-5g' /t-5g'	t-3g / c-3g
				60	100	0.149	
				120	100	0.150	
				300	100	0.147	
t-3g	0.674	0.526	0.25 $SnCl_4$	1	90	0.0642 a)	300
				2	99	0.0587	300
				4	100	0.064	300
				15	100	0.0669	200
t-3g	0.718	0.478	0.25 $SnCl_4$	0.5	74	0.0619 a)	
				1	88	0.0597	
				1.5	96	0.0602	
				2	98	0.0599	
				2.5	99	0.0592	
				15	100	0.0650	
				300	100	0.0618	
t-3g	0.725	0.527	0.50 $SnCl_4$	60	100	0.0632 a)	
				180	100	0.0672	
c-3g	0.665	0.536	1.9 $ZnCl_2$	1260	86	0.282	0.02
				1860	≈ 100	0.275	
				5640	≈ 100	0.301	
				6900	≈ 100	0.279	0.03
				11520	≈ 100	0.296	0.05
c-3g	0.705	0.508	1.9 $ZnCl_2$	0.5	2	0.235	
				1.5	4	0.271	
				10	6	0.225	
				20	8	0.231	
				30	9	0.232	
				60	12	0.240	
				120	17	0.245	
c-3g	0.679	0.549	1.0 BCl_3	1260	≈ 100	0.329 b)	0.33
				6900	≈ 100	0.258	0.25
				11520	≈ 100	0.240	c)

	Olefin mmol	1' mmol	Lewis-Säure mmol	t_R min	% Umsatz	c-5q' /t-5q'	t-3q / c-3q
c-3q	0.706	0.623	0.25 BCl_3	0.5	6	0.472 b)	
				1	10	0.400	
				2	16	0.370	
				4	27	0.348	
				15	47	0.343	
				30	66	0.342	
				60	78	0.331	
				120	87	0.337	
				180	89	0.333	
c-3q	0.718	0.531	1.0 $SnCl_4$	1260	98	0.173 b)	0.01
				1860	99	0.176	0.01
				5640	99	0.175	0.01
				6900	99	0.178	0.01
				11520	99	0.178	0.01
c-3q	0.701	0.506	0.25 $SnCl_4$	0.5	12	0.171 b)	
				1	22	0.195	
				1.5	25	0.184	
				2.5	35	0.194	
				3	37	0.185	
				10	66	0.192	
				15	79	0.190	
				45	98	0.192	
				60	98	0.192	
				120	98	0.193	
c-3q	0.687	0.621	0.50 $SnCl_4$	60	98	0.179 b)	
				360	99	0.177	
				1380	100	0.178	
				2700	100	0.184	

a) Es entstehen zusätzlich noch ca. 20% des Indans 10q'. b) Neben ca. 17% 10q'.

c) Kein Olefin mehr nachweisbar.

3. Umsetzung von Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'') mit cis- und trans-Phenylpropen (c- und t-3g) bei -78°C

Tab.51 Diastereomerenverhältnisse der Addition von 1'' an 1-Phenylpropene bei -78°C.

	Olefin mmol	1'' mmol	$ZnCl_2/Et_2O$ mmol	t_R h	Umsatz %	c-5g'' / t-5g''	t-3g / c-3g
t-3g	0.701	0.448	1.9	1	≈ 100	< 0.005	> 200
				2	≈ 100	< 0.005	> 200
				3	≈ 100	< 0.005	> 200
c-3g	0.725	0.437	1.9	1	84	0.465	0.33
				2	86	0.455	0.25
				3	88	0.470	0.33
				5	90	0.458	0.25

Chromatographische Trennung:

Stationäre Phase : Nucleosil 5 NO_2

Mobile Phase : Isooctan:Ether = 99:1

Fluß : 1.35 ml/min

Druck : 10 MPa

Meßwellenlänge : 254 nm

Retentionszeiten:

t-3g, c-3g : 2.9 min

1'' : 4.9 min

c-5g'' : 5.3 min

t-5g'' : 5.8 min

4. Solvenseinfluß auf das Diastereomerenverhältnis der Addition von 1' an an 1-Phenylpropene bei -78°C

	Olefin mmol	1' mmol	Lewis-Säure mmol	Solvens CH_2Cl_2:PE (v:v)	t_R h	Umsatz %	c-5a' / t-5a'
t-3a	0.772	0.543	0.50 $SnCl_4$	4	1	100	0.0467
					3	100	0.0457
					5.5	100	0.0501
					22	100	0.0468
t-3a	0.767	0.506	0.50 $SnCl_4$	1	1	100	0.0369
					3	100	0.0390
					5.5	100	0.0365
					22	100	0.0343
c-3a	0.698	0.603	0.50 $SnCl_4$	4	1	46	0.535
					6	89	0.548
					23	96	0.537
					45	98	0.533
c-3a	0.633	0.512	0.50 $SnCl_4$	1	1	37	1.26
					6	76	1.43
					23	95	1.48
c-3a	3.22	2.45	1.9 $ZnCl_2$	4	5.5	100	0.436
c-3a	3.31	2.46	1.9 $ZnCl_2$	1	5.5	100	0.558

5. Einfluß von Benzyltriethylammoniumchlorid (BTEA) auf die Diastereoselektivität der Addition von 1' an c-3g in Gegenwart von $SnCl_4$.

c-3g mmol	1' mmol	Lewis-Säure mmol	BTEA mmol	t_R h	Umsatz %	c-5g'/t-5g'
3.41	2.44	0.43	0.00	7.5	100	0.210
3.43	2.41	0.43	0.17	7.5	100	0.327

5. Elektrophile Alkylierungen von Norbornen (3o)

a) Norbornen (3o) und 1-Chlor-1-phenyl-ethan (46)

exo-2-Chlor-syn-7-(1-phenylethyl)-norbornan (11a): 9.41 g (99.9 mmol) 3o wurden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 1.8 ml (15.3 mmol) $SnCl_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurde innerhalb von 10 min eine Lösung von 3.75 g (26.7 mmol) 46 in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 47 h wurde die gelb gefärbte Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen, ausgeschüttelt und die organische Phase über $CaCl_2$ getrocknet. Vakuumdestillation (80-85°C (Bad)/8 Pa) ergab 5.25 g (84%) 11a als Diastereomerengemisch (~ 1:1) neben einer Spur eines unbekannten Isomers. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 1.00 - 2.60 (m; 1,3,4,5,6,7-H überlagert von 2d bei 1.25 und 1.36 mit J = 7.0 Hz, J = 6.9 Hz; CH_3, zusammen 12 H), 3.20 - 3.40 (m; 1 H, Benzyl-H), 3.80 - 4.00 (m; 1 H, 2-H), 7.10 - 7.35 (m; 5 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 21.42 u. 21.78 (2q; C-9), 27.72 u. 27.97 (2t; C-6), 29.26 u. 29.32 (2t; C-5), 36.22 u. 37.26 (2t;C-8), 38.75 u. 39.29 (2d; C-4), 41.62 u. 41.75 (2t; C-3), 46.44 (d; C-1), 58.05 u. 58.40 (2d; C-7), 61.46 u. 61.70 (2d; C-2), 125.57 u. 125.82 (2d; C_p), 126.82, 127.42, 128.06, 128.27 (4d; C_o, C_m), 147.58 (s; C_i). - IR (Film): 3075, 3020 (Aryl-CH), 2956, 2880 (CH), 1610, 1492 (Aromaten-Gerüst), 1452, 1371 (CH_3-Def.), 1309, 1283, 1102, 1070, 1022, 983, 959, 901, 853, 811, 771, 756, 699 (out of plane), 664 cm^{-1}.

$C_{15}H_{19}Cl$ (234.8) Ber. C 76.74 H 8.16 Gef. C 77.29 H 8.05.

syn-7-(1-Phenylethyl)-norbornen (50a): Eine Mischung von 6.20 g (55.3 mmol) KOtBu, 0.130 g (0.492 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan und 3.53 g (15.0 mmol) 11a wurde in 50 ml absol. Toluol 23 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde auf Wasser gegossen und gewaschen, die organische Phase getrocknet. Zweifache Destillation bei (35 - 40°C (Bad)/3 Pa) ergab 1.22 g (41%) 50a, das Spuren von 59a und unbekannten Nebenprodukten enthielt. - ^{1}H-NMR (CCl_4, 60 MHz): δ = 0.67 - 2.17 (m; 5 H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.10 (d, J = 6 Hz; 3 H, CH_3), 2.25, 2.80 (2 br. s; 2 H, 1-H, 4-H), 2.40 - 2.70 (m; 1 H, Benzyl-H), 5.87 (br. s; 2 H, 2-H, 3-H), 6.83 - 7.27 (m; 5 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 21.26 (q; C-9), 25.13 u. 25.61 (2t; C-5, C-6), 36.74 (d; C-8), 44.51 u. 44.88 (2d; C-1, C-4), 67.90 (d; C-7), 125.56 (d; C_p), 127.06, 128.16 (2d; C_o, C_m), 132.28 u. 132.76 (2d; C-2, C-3), 148.00 (s; C_i). - IR (Film): 3060, 3020 (Aryl-CH), 2960, 2866 (CH), 1603, 1492 (Aromaten-Gerüst), 1452, 1374 (CH_3-Def.), 1334, 1281, 1203, 1131, 1099, 1018, 906, 870, 771, 756, 716, 700 (out of plane) cm^{-1}.

Folgende ^{13}C-NMR-Signale sind vermutlich 59a zuzuordnen:
20.28 (q; C-9), 21.83, 21.98 (2 t; C-5, C-6), 39.00 (t; C-8), 42.80, 43.25 (2 d; C-1, C-4), 66.11 (d; C-7), 136.87, 137.49 (2 d; C-2, C-3), 146.60 (s; C_i).
$C_{15}H_{18}$ (198.3) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.67 H 9.33

b) Norbornen (30) und 1-Chlor-3-methyl-2-buten (47)

exo-2-Chlor-syn-7-(3-methyl-2-buten-1-yl) norbornan (11b)[141]: 4.70 g (49.9 mmol) 30 wurden in 60 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit

einer Lösung von 1.39 g (10.2 mmol) $ZnCl_2$ in 1.67 ml (16.1 mmol) Ether und 3.34 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurde innerhalb 2 h eine Lösung von 1.00 g (9.56 mmol) 47 in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 45 min wurde die Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Destillation ergab 1.00 g (53%) 11b als farblose Flüssigkeit mit Sdp. (65-75°C (Bad)/70 Pa). - ^{1}H-NMR (CCl_4,60 MHz): δ = 0.67 - 2.50 (m; 17 H, 1,3,4,5,6,7-H, CH_2-CH= überlagert durch 2 s bei 1.63, 1.70 (2 CH_3)), 3.82 (mc; 1 H, 2-H), 5.13 (br. t; J = 7 Hz; 1 H, Vinyl-H); MS (70 eV): m/e = 200, 198 (16%, 50%, M^+), 185 (1), 183 (5), 172 (2), 170 (8), 163 (22), 162 (47), 157 (3), 155 (12), 147 (24), 142 (10), 136 (7), 135 (6), 134 (18), 133 (21), 129 (16), 121 (33), 119 (54), 108 (93), 107 (48), 93 (100), 91 (70).
$C_{12}H_{19}Cl$ (198.7) Ber. C 72.52 H 9.64 Gef. C 72.29 H 9.47

syn-7-(3-Methyl-2-buten-1-yl)-norbornen (50b): Eine Lösung von 4.17 g (37.2 mmol) KOtBu, 2.52 (12.7 mmol) 11b und 0.610 g (2.31 mmol) 1,4,7,-10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan in 50 ml Toluol wurde 6.5 h unter Rückfluß erhitzt. Es wurde auf Wasser gegossen, die wäßrige Phase ausgeethert, getrocknet und destilliert: 1.51 g (73%) 50b neben etwa 10% 59b als farblose Flüssigkeit, mit Sdp. (67-78°C (Bad)/80 Pa). - ^{1}H-NMR (CCl_4, 60 MHz): δ = 0.67 - 2.00 (m; 13 H, 4, 5, 7-H, CH_2-CH=C(CH_3)$_2$, Methylsignale bei δ = 1.52, 1.63), 2.57 (mc; 2 H, 1-H, 4-H), 5.00 (mc; 1-H, CH_2-CH=), 5.83 (mc; 2 H, 2-H, 3-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ = 17.72 (t; C-8), 25.33 (d; C-5, C-6), 25.69, 25.85 (2q; C-11, C-12), 45.35 (d; C-1, C-4), 60.34 (d; C-7), 124.40 (d; C-9), 131.11 (s; C-10), 132.29 (d; C-2, C-3). - IR (Film): 3150, 3070 (Vinyl-H), 2920, 2880 (CH), 1625 (CC-Valenz), 1450 (CH_3-Def.), 1380, 1340 (CH-Def.), 1290, 1200, 1120, 1110, 980, 870, 850, 840 (Butenyl-out of

plane), 790, 730, 710 (Norbornenyl out of plane), 680 cm^{-1}.

$C_{12}H_{18}$ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.41 H 11.39.

c) Norbornen (30) und Chlordiphenylmethan (1')

2-exo-Chlor-7-syn-diphenylmethyl-norbornan (11'): Zu einer Lösung von 5.80 g (61.6 mmol) 30, 0.834 g (6.12 mmol) $ZnCl_2$ und 0.999 ml (9.63 mmol) Ether in 80 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C innerhalb von 10 min 10.0 g (49.3 mmol) 1'in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 18 h wurde die schwach gelbliche Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen, die organ. Phase getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Umkristallisation aus Petrolether (Sdp. 40-60°C)/Ethanol ergab 8.30 g (57%) 11' in farblosen Quadern mit Schmp. 101-102°C und als Nachfällung 6.00 g (41%) etwas durch 56' verunreinigtes Produkt. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 1.00 - 1.30 (m; 2 H, 5,6-H_{endo}), 1.50 - 1.80 (m; 2 H, 5,6-H_{exo}), 1.90 - 2.36 (m; 4 H, 1,3,4-H), 2.48 (br. d, J = 12.5 Hz; 1 H, 7-H), 3.93 (ddd, J = 8.1 Hz, J = 4.6 Hz, J = 0.6 Hz; 1 H, 2-H), 4.56 (d, J = 12.5 Hz; 1 H, 8-H), 7.10 - 7.45 (m; 10 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 27.73 (t; C-6), 29.21 (t; C-5), 39.41 (d; C-4), 41.65 (t; C-3), 46.69 (d; C-8), 48.42 (d; C-1), 55.33 (d; C-7), 61.46 (d; C-2), 125.77 (d;C_p), 125.89 (d;C_p), 127.56, 128.14, 128.29 (3d;C_o, C_m), 144.48 (s; C_i), 144.97 (s; C_i). - IR (Film): 3080, 3060, 3020 (Aryl-H), 2940, 2900, 2860 (CH), 1590, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1450, 1390, 1300 (CH-Def.), 1280, 1270, 1160, 1150, 1080, 1060, 1030, 1000, 920, 890, 880, 860, 770, 740, 700, 680 (out of plane), 650, 610 cm^{-1}.

$C_{20}H_{21}Cl$ (296.8) Ber. C 80.93 H 7.13 Gef. C 80.88 H 7.08.

syn-7-Diphenylmethyl-norbornen (50'): 3.20 g (28.5 mmol) KOtBu, 0.126 g (0.477 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan und 1.00 g (3.37 mmol) 11' wurden in 50 ml Toluol 6.7 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Umkristallisation des Rückstands aus Ethanol ergab 0.791 g (90%) 50' in farblosen Nadeln vom Schmp. 59-60°C. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 0.90 - 1.01 (m; 2 H, 5,6-H_{endo}), 1.65 - 1.75 (m; 5,6-H_{exo}), 2.35 (br. d, J = 11.3 Hz; 7-H), 2.53 (mc; 2 H, 1-H, 4-H), 3.92 (d, J = 11.3 Hz; 1 H, $CHPh_2$), 5.95 (mc; 2 H, 2-H, 3-H), 7.09 - 7.29 (m; 10 H, Aromaten-H). NOE-Differenzspektroskopie: Einstrahlung der Resonanzfrequenzen von 2,3-H verstärkt die Signale von 8-H, 1-H und 4-H. Einstrahlung der 7-H Frequenz verstärkt die Absorption von 8-H, 1-H, 4-H sowie 5,6-H_{exo}. - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 25.32 (t; C-5, C-6), 45.09 (d; C-1, C-4), 48.53 (d; C-8), 64.54 (d; C-7), 125.78 (d; C_p), 127.98 (d; C_o),128.29 (d;C_m), 132.78 (d; C-2, C-3), 145.34 (s; C_i). - IR (KBr): 3100, 3060 (Vinyl-H), 3020, 3000 (Aryl-H), 2960, 2920, 2880 (CH), 1600, 1500 (Aromaten-Gerüst), 1450, 1340 (CH-Def.), 1160, 1130, 1280, 1230, 870, 790, 750, 710, 700 (out of plane), 630 cm^{-1}.

$C_{20}H_{20}$ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.27 H 7.81

Führt man die HCl-Eliminierung an der an 56' angereicherten Mutterlauge von 11' durch, erhält man ein Gemisch von 50' und 59', aus dem sich die ^{13}C-NMR-Daten von 59' entnehmen lassen:

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 21.85 (t; C-5, C-6), 43.32 (d; C-1, C-4), 50.83 (d; C-8), 62.78 (d; C-7), 126.07 (d; C_p), 127.92 (d; C_o), 128.33 (d; C_m), 137.19 (d; C-2, C-3), 143.89 (s; C_i).

Ozonolyse von 11'

In eine Lösung von 500 mg (1.92 mmol) 11' in 125 ml Ethanol wurde bei -78°C bis zur Blaufärbung ein Sauerstoff-Ozon-Strom eingeleitet. Nach Entfernung des überschüssigen Ozons durch einen Stickstoff-Strom wurde auf Raumtemp. aufgewärmt. Die Lösung wurde mit 2.00 g (52.9 mmol) Natriumborhydrid versetzt, 15 min lang zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen vorsichtig mit Wasser versetzt. Die mit verd. Salzsäure angesäuerte Lösung wurde 3 mal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt, die organ. Phasen mit gesätt. wäßr. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Umkristallisation aus Aceton ergab 380 mg (68%) 60 in glänzenden farblosen Stäbchen.

3-Oxa-syn-8-diphenylmethyl-bicyclo[3.2.1]octan-2-on (60). Schmp. 205 - 206°C (Aceton). - IR (KBr): 3020 (Aryl-CH), 2980, 2900, 2880 (CH), 1730 (C=O), 1600 (Aromaten-Gerüst), 1450 (CH-Def.), 1250, 1210, 1190 (C-O), 1150, 1090, 1070, 1040, 820, 750, 710 (out of plane) cm^{-1}. - ^{1}H-NMR (d_6-DMSO, 200 MHz): δ = 1.70 - 1.90 (m; 2 H, 6,7-H_{exo}), 1.98 - 2.20 (m; 3 H, 5-H, 6,7-H_{endo}), 2.44 (dd, $J_{1,8}$ = 4 Hz, $J_{1,7exo}$ = 4.8 Hz; 1 H, 1-H), 3.14 (dt, $J_{8,9}$ = 12 Hz, $J_{8,1}$ = $J_{8,5}$ = 4 Hz, 1 H, 8-H), 3.96 (d, J = 12 Hz; 1 H, CHPh$_2$), 4.13 und 4.45 (AB-Teil eines ABX-Systems; J_{AB} = 12 Hz, J_{AX} ~ 3Hz, J_{BX} = 0 Hz; 2 H, 4-H), 7.10 - 7.66 (m; 10 H, Aromaten-H); alle hier angegebenen Kopplungsbeziehungen wurden durch Spin-Spin Entkopplungsexperimente bestätigt. - ^{13}C-NMR (D_6-DMSO): δ = 27.82, 28.19 (2t; C-6, C-7), 34.34 (d; C-5), 45.09, 46.37, 49.87 (3d; CHPh$_2$, C-8, C-1), 72.29 (t; C-4), 126.22, 126.17 (2d; C_p), 127.22, 127.16, 128.37, 128.34 (4d, C_o, C_m), 143.47, 143.21 (2s, C_i), 172.31 (s, C-2). - MS (70 eV): m/z = 293 (4), 292 (21%, M^+), 260 (0.5), 233 (1), 205 (1), 193 (0.5), 191 (1), 180

(0.5), 168 (18), 167 (100), 166 (5), 165 (11).

$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.02 H 6.89.

Oxidation von 50' mit $KMnO_4$[142)]

503 mg (1.93 mmol) 50' wurden in 30 ml Toluol gelöst, 5 Tropfen Aliquat 336 zugegeben und innerhalb 20 min eine Lösung von 1.08 g (6.83 mmol) $KMnO_4$ in 80 ml H_2O zugetropft. Dann wurde 3 h auf 50°C erhitzt und nach dem Abkühlen mit verd. Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt bis die organ. Phase nicht mehr violett gefärbt war. Man filtrierte das MnO_2 ab, trennte die organ. Phase ab und extrahierte die wäßr. Phase mit 2 x 50 ml Ether. Die vereinigten organ. Phasen wurden mit 3 x 50 ml 2M NaOH extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die wäßr. Phasen wurden am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ca. 100 ml eingeengt und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei 398 mg rohes 51' anfiel. Umkristallisation aus Aceton ergab 382 mg (61%) cis, cis-2-Diphenylmethyl-cyclopentan-1,3-dicarbonsäure 51' in farblosen, stark lichtbrechenden sargförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 241-242°C. - ^{1}H-NMR (d_6-DMSO, 200 MHz): δ = 1.90 - 2.00 (m; 4 H, 4-H, 5-H), 2.52 - 2.60 (m; 2 H, 1-H, 3-H), 3.34 - 3.40 (dt, J = 12.7 Hz, $J_{2,1}$ = $J_{2,3}$ = 7.3 Hz; 1 H, 2-H), 4.82 (d, J = 12.7 Hz; 1 H, $CHPh_2$), 7.05 - 7.40 (m; 10 H, Aryl-H), 11.7 (s; 2 H, OH). - IR (KBr): 3400 (OH), 3000, 2930 (OH, Aryl-H, CH), 1690 (C=O), 1480, 1440 (CH-Def.), 1420, 1350, 1260, 1250, 1220, 1210 (CO), 1060, 1020, 1000, 990, 960, 940, 890, 820, 790, 740, 700 (out of plane), 610 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 324 (5%, M^+),306 (24), 289 (m^*, 324 -> 306), 288 (9), 278 (3), 271.1 (m^*, 306 -> 288), 260 (2), 243 (3), 233 (5), 232 (2), 206 (1), 205 (2), 191 (1), 167 (100), 166 (5), 165 (11), 152 (7), 129 (2), 128 (2), 115 (3), 91 (7).

$C_{26}H_{20}O_4$ (324.4) Ber. C 74.06 H 6.22 Gef. C 74.01 H 6.22.

Durch Umsetzung mit Diazomethan wurde der 51'-Dimethylester (Schmp. 153-154°C aus Methanol) erhalten, der wegen der höheren Löslichkeit die Aufnahme eines ^{13}C-NMR-Spektrums ermöglicht: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 28.86 (t; C-4, C-5), 44.72 (d; C-1, C-3), 49.58, 50.50 (2d; $\underline{C}HPh_2$, C-2), 51.14 (q; OCH_3), 126.24 (d; C_p), 127.62 (d; C_o), 128.41 (d; C_m), 144.36 (s; C_i), 174.40 (s; C=O). - IR (KBr): 3060, 3020, 3000 (Aryl-H), 2960 (CH), 2880 (OMe), 1730, 1710 (CO), 1600 (Aromaten-Gerüst), 1490 (CH-Def.), 1450, 1430, 1370, 1360, 1280, 1220, 1190, 1170 (CO), 1150, 1110, 1070, 1040, 1030, 990, 940, 870, 850, 810, 750, 740, 700 (out of plane), 690, 620 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 352 (11%, M^+), 321 (5), 320 (13), 289 (5), 288 (9), 261 (29), 260 (4), 234 (3), 233 (11), 232 (8), 206 (4), 205 (4), 191 (4), 168 (15), 167 (100), 166 (8), 165 (17).

$C_{22}H_{24}O_4$ (352.4) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 74.70 H 6.79.

Einengen der etherischen Phase, aus der 51' durch Alkali-Extraktion entfernt wurde, liefert einen Rückstand, aus dem durch Umkristallisation aus Aceton 75 mg (13%) 61 erhalten wurden.

2,2-Diphenyl-3-oxatricyclo[4.3.0.0^{4,9}]nonan-5-ol (61). - Schmp. 134-135°C. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 1.20 - 1.80 (m; 4 H, 7, 8-H), 2.15 (mc; 1 H, 6-H), 2.32 (d, J = 11.7 Hz; 1 H, OH), 2.49 (mc; 1 H, 9-H), 2.96 (br. s; 1 H, 1-H), 3.47 (ddd, $J_{5,OH}$ = 11.7 Hz, $J_{4,5}$ = 3.1 Hz, $J_{5,6}$ = 1.7 Hz; 1 H, 5-H), 4.35 (t, $J_{4,5} \approx J_{4,9}$ = 3.1 Hz; 1 H, 4-H), 7.07 - 7.35, 7.40 - 7.54 (2m; 10 H, Aromaten-H); alle hier angegebenen Kopplungsbeziehungen wurden durch Spin-Spin Entkoppelungsexperimente bestätigt. - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 18.20, 30.33 (2t; C-7, C-8), 44.27, 45.97, 57.27 (3d; C-1, C-6, C-9),

74.49, 82.97 (2d; C-4, C-5), 85.90 (s; C-2), 126.34, 127.16 (2d; 2 C_p), 124.72, 125.86, 128.07, 128.78 (4d; C_o, C_m), 145.18, 147.80 (2s; C_i). - IR (KBr): 3520 (OH), 3080, 3040, 3020 (Aryl-H), 2960, 2940, 2860(CH), 1590, 1480 (Aromaten-Gerüst), 1440 (CH_2-Def.), 1410 (OH-Def.), 1300, 1270, 1230, 1220, 1200, 1130, 1080 (CO), 1050, 1030, 1010, 980, 940, 910, 890, 850, 820, 780, 770, 750, 730, 700 (out of plane), 650, 630 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 293 (13), 292 (59%, M+), 274 (32), 264 (8.6), 257.1 (m*, 292 -> 274), 256 (3), 247 (22), 246 (100), 245 (30), 233 (36), 232 (17), 230 (15), 222 (13), 221 (15), 219 (14), 218 (39), 217 (45), 215 (32), 207 (16), 206 (12), 205 (41), 204 (14), 203 (12), 202 (9), 193 (25), 192 (11), 191 (14), 183 (12), 180 (18), 179 (11), 178 (16), 168 (16), 167 (60), 166 (9), 165 (32), 157 (5), 155 (7), 152 (13), 141 (12), 129 (36), 128 (20), 115 (26), 105 (36), 91 (31).

$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.14 H 6.95.

d) Norbornen (3o) und Bromdiphenylmethan (26).

2-exo-Brom-7-syn-diphenylmethylnorbornan (11c). Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 760 mg (8.07 mmol) 3o in 50 ml CH_2Cl_2 wurde eine Lösung von 444 mg (1.97 mmol) $ZnBr_2$ in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 gegeben, dann unter Rühren eine Lösung von 2.01 g (8.13 mmol) 26 in 20 ml CH_2Cl_2 in 20 min zugetropft. Nach 29 h wurde die farblose Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. 2.00 g (73%) 11c als farblose Nadeln mit Schmp. 103 - 105°C (aus Petrolether 40 - 50°C).

^{1}H-NMR (CCl_4, 60 MHz): δ = 0.93 - 2.67 (m; 9 H, 1,3,4,5,6,7-H), 3.73 - 4.03 (m; 1 H, 2-H), 4.65 (d, J = 12 Hz; 1 H, C<u>H</u>Ph_2), 7.00 - 7.50 (m; 10 H,

Aromaten-H). - IR (KBr): 3080, 3060, 3020 (Aryl-H), 2950, 2920, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1470, 1450 (CH-Def.), 1300, 1240, 1020, 890, 880, 770, 740, 700, 690 (out of plane), 630, 600 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 342, 340 (9%, 9%, M^+), 261 (4), 260 (4), 232 (0.7), 206 (0.9), 205 (0.8), 194 (1), 193 (1), 192 (0.8), 191 (0.7), 183 (3.), 181 (3), 168 (14), 167 (100), 165 (11), 157 (5), 152 (6), 115 (4), 91 (10).

$C_{20}H_{21}Br$ (341.3) Ber. C 70.39 H 6.20 Gef. C 70.12 H 6.24.

e) Norbornen (30) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')

2-exo-Chlor-7-syn-[bis(4-methylphenyl)methyl]-norbornan (11''): Bei -78°C wurde eine Lösung von 1.80 g (19.1 mmol) 30 in 60 ml CH_2Cl_2 mit einer Lösung von 0.278 g (2.04 mmol) $ZnCl_2$ in 0.333 ml (3.21 mmol) Ether und 0.667 ml CH_2Cl_2 versetzt und eine Lösung von 2.90 g (12.6 mmol) 1'' in 15 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 14 h wurde die gelbe Lösung wie beschrieben aufgearbeitet. Umkristallisation aus Petrolether (Sdp. 40 - 60°C) lieferte 2.00 g 11'' in langen seidigen Nadeln mit Schmp. 97 - 98°C, sowie 2.00 g (insgesamt 98%) einer Nachfällung, deren ^{1}H-NMR-Spektrum neben 11'' Spuren an 56'' zeigt. 11'': ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 1.00 - 1.28 (m; 2 H, 5,6- H_{endo}), 1.56 - 1.80 (m; 2 H, 5,6-H_{exo}), 1.94 - 2.10 und 2.22 - 2.34 (m; 10 H, 1,3,4-H, sowie 2 CH_3 bei δ 2.27), 2.44 (d, J = 12.5 Hz; 1 H, 7-H), 3.91 (dd, J = 3.4 Hz, J = 7.5 Hz; 1 H, 2-H), 4.48 (d, J = 12.5 Hz; 1 H, $CHAr_2$), 7.05 - 7.29 (m; 8 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3020 (Aryl-H), 2980, 2960, 2920, 2880 (CH), 1510 (Aromaten-Gerüst), 1470, 1450, 1440, 1410 (CH-Def.), 1310, 1270, 1120, 1070, 1020, 990, 900, 880, 820, 800, 780, 750 (out of plane),

660, 640 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 326, 324 (4.5%, 13%, M^+), 288 (2), 273 (0.8), 260 (0.3), 259 (0.2), 245 (0.4), 231 (0.6), 219 (0.5), 195 (100), 180 (8), 165 (8).

$C_{22}H_{25}Cl$ (324.9) Ber. C 81.33 H 7.76 Gef. C 81.25 H 7.60.

syn-7-[Bis(p-methylphenyl)methyl]-norbornen (50''): Das aus 3.00 g (13.0 mmol) 1'' erhaltene Rohprodukt von 11'' (4.41 g) wurde in 50 ml Toluol mit 4.53 g (40.4 mmol) KOtBu und 7 Tropfen Aliquat 336 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung erhält man durch Destillation (130 - 140°C (Bad)/40 Pa) 2.60 g (69%) eines Gemisches aus 50'' und 59'' (1 : 0.19).

50'': ^{1}H-NMR (CCl_4, 200 MHz): δ = 0.77 - 1.07 (m; 2 H, 5,6-H_{endo}), 1.53 - 1.83 (m; 2 H, 5,6-H_{exo}), 2.23 (s; 7 H, CH_3 überlagert 7-H), 2.52 (mc, 2 H, 1-H, 4-H), 3.77 (d, J =11.1 Hz; 1 H, $CHAr_2$), 5.87 (m; 2 H, 2-H, 3-H), 6.92 (s, 8 H, Aromaten-H).

Aus einem Gemisch, in dem das anti-Isomere angereichert ist, läßt sich dessen ^{13}C-NMR-Spektrum ermitteln:

59'': ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 20.93 (q; CH_3), 21.85 (t; C-5, C-6), 43.32 (d; C-1, C-4), 49.95 (d; C-8), 62.89 (d; C-7), 135.31 (s; C_p), 137.17 (d; C-2, C-3), 141.14 (s; C_i).

exo-2-Chlor-syn-7-(4-methoxybenzyl)-norbornan (11d): 2.20 g (23.4 mmol) 3o in 60 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C mit einer Lösung von 2.78 g (20.4 mmol) $ZnCl_2$ in 3.33 ml (32.1 mmol) Et_2O und 6.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurden in 10 min 3.10 g (19.8 mmol) 29 in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 3.5 h wurde die Lösung wie oben beschrieben aufgearbeitet: 3.85 g rohes 11d, dessen

Destillation neben 1.46 g eines rotbraunen Rückstandes 2.38 g (48%) 11d als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 120 - 132°C (Bad)/0.10 Pa ergab. - ^{1}H-NMR (CCl_4, 60 MHz): δ = 0.90 - 2.53 (m; 9 H, Norbornan-Gerüst), 2.77 - 3.03 (AB-Teil eines ABX-Systems; 2 H, CH_2-Ar), 3.73 (s; 3 H, OCH_3), 3.80 (mc; 1 H, 2-H), 6.57 - 7.27 (AA'BB'-System mit J_{AB} ~ 9 Hz, δ_A ~ 7.27, δ_B ~ 6.72; 4 H, Aromaten-H). - IR (Film): 3040 (Aryl-H), 2960, 2880(CH), 2840 (OMe), 1620, 1590, 1510 (Aromaten-Gerüst), 1460, 1440 (CH-Def.), 1310, 1300, 1250 (CO), 1170, 1150, 1100, 1030 (CO), 900, 880, 830, 810 (out of plane), 770, 740, 720, 650 cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 252, 250 (3.5%, 11%, M^+), 215 (5), 214 (19), 186 (3), 185 (8), 172 (3), 171 (4), 159 (6), 147 (5), 134 (4), 121 (100), 94 (6), 91 (6).

$C_{15}H_{19}ClO$ (250.8) Ber. C 71.84 H 7.64 Gef. C 72.41 H 7.54

syn-7-(p-Methoxybenzyl)-norbornen (50d): 6 stündiges Rückflußkochen von 3.90 g (34.8 mmol) KOtBu, 0.135 g (0.51 mmol) 1,4,7,10,13,16 Hexaoxacyclooctadecan und 1.02 g (4.07 mmol) 11d in 50 ml Toluol ergab nach Destillation 0.733 g (84%) 50d als farblose Flüssigkeit mit Sdp. (85-105°C (Bad)/13 Pa). - ^{1}H-NMR (CCl_4, 60 MHz): δ = 0.77 - 1.07 (m; 2 H, 5,6-H_{endo}), 1.50 - 1.73 (m; 2 H, 5,6-H_{exo}), 1.75 (t, J = 7.6 Hz; 1 H, 7-H), 2.42 (d, J = 7.6 Hz; 2 H, CH_2Ar), 2.57 (mc; 2 H, 1-H, 4-H), 3.70 (s; 3 H, OCH_3), 5.88 (mc; 2 H, 2-H, 3-H), 6.85 und 6.66 (AA'BB'-System mit J_{AB} ~ 10 Hz; 4 H, Aromaten-H). - IR (KBr): 3040 (Vinyl-H), 3020 (Aryl-H), 2940, 2900, 2860 (CH), 2820 (OMe), 1600, 1570, 1500 (Aromaten-Gerüst), 1460, 1450, 1440, 1430 (CH_3-Def.), 1330, 1290, 1240, 1170 (CO), 1120, 1100, 1030, 900, 860 (Aryl out of plane), 830, 810, 790, 700 (CC-out of plane), 670 cm^{-1}.

$C_{15}H_{18}O$ (214.3) Ber. C 84.07 H 8.47 Gef. C 83.59 H 8.58.

g) Norbornen (3o) und Chlormethyl-methylether (48)

exo-2-Chlor-syn-7-methoxymethyl-norbornan (11e) und syn-7-Chlormethyl-2-exo--methoxy-norbornan (52e): Zu einer Lösung von 2.52 g (26.7 mmol) 3o, 1.30 g (9.5 mmol) $ZnCl_2$ und 1.55 ml (15.0 mmol) Ether in 50 ml CH_2Cl_2 wurde innerhalb von 15 min bei -78°C eine Lösung von 1.00 g (12.4 mmol)48in 20 ml CH_2Cl_2 getropft und nach 10 h wie üblich aufgearbeitet. Vakuumdestillation (85 - 118°C (Bad)/2.9 KPa) ergab 1.37 g (63%) eines Gemisches aus 11e und 52e (78:22). Präparative Mitteldruckchromatographie (LiChroprep Si 60, 15 - 25 µm, Petrolether (40 - 60°C): Diethylether = 98 : 2, 12.5 ml/min) ergab 211 mg (10%) 52e mit Retentionszeit 23 min und 790 mg (36%) 11e mit Retentionszeit 38 min als farblose Flüssigkeiten.

11e: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 1.04 - 1.27 (m; 2 H, 5,6-H_{endo}), 1.49 - 1.79 (m; 2 H, 5,6-H_{exo}), 1.95 (X-Teil eines ABX-Systems, $J_{AX} + J_{BX}$ = 14.7 Hz; 1 H, 7-H), 2.04 - 2.09 (m; 2 H, 3-H), 2.33 (mc; 1 H, 4-H), 2.40 (br d, J = 4.1 Hz; 1 H, 1-H), 3.38 (s; 3 H, OCH_3), 3.66 und 3.70 (AB-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} = 9.7 Hz, J_{AX} = 6.1 Hz, J_{BX} = 8.6 Hz; 2 H, OCH_2), 3.90 (br. dd, J = 7.3 Hz, J = 4.8 Hz; 1 H, 2-H). - MS (70 eV): m/z = 176, 174 (11%, 35%, M^+), 145 (3), 144 (31), 143 (9), 142 (99), 139 (35), 138 (20), 116 (18), 114 (40), 107 (80), 106 (65), 97 (81), 93 (76), 91 (49), 81 (45), 80 (84), 79 (100), 78 (67), 77 (43), 71 (61), 67 (64). - IR (Film): 2955, 2913(CH), 2869, 2838, 2807 (OMe), 1460, 1448, 1113 (CO), 1460, 1448, 1113 (CO), 1085, 944, 900, 664 cm^{-1}.

52e: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 0.98 - 1.18 (m; 2 H, 5,6-H_{endo}), 1.54 - 1.71 (m; 4 H, 3-H, 5,6-H_{exo}), 1.96 (X-Teil eines ABX-Systems, $J_{AX} + J_{BX}$ = 15.4 Hz; 1 H, 7-H), 2.30 (mc; 1 H, 4-H), 2.38 (br. d, J = 3.5 Hz; 1 H, 1-H), 3.27 (s; 3 H, OCH_3), 3.32 (br. dd, J = 5.6 Hz, J = 3.6 Hz; 1 H, 2-H), 3.75 und 3.80 (AB-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} = 14.5 Hz; 2 H, CH_2Cl). - IR (Film): 2955 (CH), 2860, 2822 (OMe), 1461, 1366, 1310, 1285, 1254, 1218, 1190, 1154, 1105 (CO), 1080, 1033, 1010, 960, 893, 860, 827, 785, 690 cm^{-1}.

$C_9H_{15}ClO$ (174.7)	Ber.	C 61.89	H 8.66	Cl 20.30
11e	Gef.	C 61.77	H 8.58	Cl 20.48
52e	Gef.	C 61.94	H 8.54	Cl 20.34

syn-7-Methoxymethyl-norbornen (50e): 1.00 g (5.73 mmol) des oben erhaltenen Gemisches aus 11e und 52e wurde mit 1.20 g (10.7 mmol) KOtBu und 0.20 g (0.76 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan in 50 ml Toluol 6h unter Rückfluß erhitzt. Nach Waschen mit Wasser und Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein 77 : 23-Gemisch aus 50e und 52e.

50e: ^{1}H-NMR (CCl_4, 60 MHz): δ = 0.77 - 1.13 (m; 2 H, 5,6-H_{endo}), 1.47 - 1.97 (m; 3 H, 5,6-H_{exo}, 7-H), 2.70 (br. s; 2 H, 1-H, 4-H), 3.20 (s und m; 5 H, CH_2-O-CH_3), 5.83 (mc; 2 H, 2-H, 3-H).

h) Norbornen (3o) und Benzyl-chlormethylether (49)

exo-2-Chlor-syn-7-benzyloxymethyl-norbornan (11f) und syn-7-Chlormethyl--exo-2-benzyloxy-norbornan (52f): Zu 3.62 g (38.5 mmol) 3o, 3.55 g (26.0 mmol) $ZnCl_2$ und 4.25 ml (41.0 mmol) Ether in 60 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C innerhalb von 15 min eine Lösung von 4.04 g (25.8 mmol) 49 in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 24 h wurde die Lösung auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen und aufgearbeitet. Zweimalige Vakuumdestillation (80 - 106°C (Bad)/ 10 Pa) ergab 4.46 g (69%) eines Gemisches aus 11f und 52f im Verhältnis 79 : 21. Durch präp. Mitteldruckchromatographie über Kieselgel (LiChroprep Si 60, 15 - 25 µm, Petrolether (40 - 60°C): Ether = 99 : 1, 12.5 ml/min) konnten die Addukte getrennt werden. Retentionszeiten: 52f: 22 min, 11f: 45 min.

11f: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 1.00 - 1.40 (m; 2 H, 5,6-H_{endo}), 1.50 - 1.80 (m; 2 H, 5,6-H_{exo}), 2.04 - 2.06 (m; 3 H, 3-H, 7-H), 2.41 (mc; 1 H, 4-H), 2.43 (br. d, J = 4 Hz; 1 H, 1-H), 3.68 - 3.84 (m; 2 H, CH_2O), 3.89 (br. t; J = 6.1 Hz; 1 H, 2-H), 4.52 und 4.56 (AB-System, J = 11.9 Hz; 2 H, CH_2Ph), 7.20 - 7.40 (m; 5 H, Aromaten-H). - MS (70 eV): m/z = 252, 250 (0.1%, 0.4%, M^+), 214 (6), 213 (7), 170 (1), 161 (2), 160 (3), 159 (6), 156 (2), 155 (1), 145 (2), 143 (6), 130 (6), 129 (3), 123 (16), 108 (35), 107 (40), 105 (18), 93 (52), 92 (100), 91 (95), 80 (43), 79 (55), 77 (31). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 28.01 (t;C-6), 28.72 (t;C-5), 38.73 (d;C-4), 41.63 (t; C-3), 47.17 (d; C-1), 50.50 (d; C-7), 61.24 (d;C-2), 68.75 (t; C-8), 73.12 (t; C-9), 127.43 (d; C_p), 127.67 (d; C_o), 128.27 (d; C_m), 138.65 (s; C_i). - IR (Film): 3060, 3020 (Aryl-H), 2960, 2860, 2806 (CH), 1495, 1468, 1452 (Aromaten-Ge-

rüst), 1375, 1347, 1317, 1266, 1205, 1102 (CO), 1081, 1026, 989, 965, 940, 901, 876, 847, 797, 697, 665 (out of plane) cm^{-1}.

52f: ^1H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 0.95 - 1.19 (m; 2 H, 5,6-H_{endo}), 1.49 - 1.65 (m; 2 H, 5,6-H_{exo}), 1.70 - 1.80 (m; 2 H, 3-H), 1.99 (br. t, J = 8.5 Hz; 1 H, 7-H), 2.30 (mc; 1 H, 4-H), 2.45 (br. d, J = 3.8 Hz; 1 H, 1-H), 3.53 (br. t, J = 5.4 Hz; 1 H, 2-H), 3.84 (d, J = 8.2 Hz; 2 H, 8-H), 4.53 und 4.42 (AB-System, J = 11.7 Hz; 2 H, CH_2-Ph), 7.20 - 7.40 (m; 5 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 25.70 (t; C-6), 28.86 (t; C-5), 37.31 (t; C-3), 37.89 (d; C-4), 42.51 (d; C-1), 44.54 (t; C-8), 52.81 (d; C-7), 70.86 (t; C-9), 82.75 (d; C-2), 127.40 (d; C_p), 127.51 (d; C_o), 128.33 (d; C_m), 138.66 (s; C_i). - IR (Film): 3071 (Aryl-H), 2960, 2880 (CH), 1495, 1452 (Aromaten-Gerüst), 1353, 1300, 1282, 1210, 1173, 1097 (CO), 1060, 1036, 963, 908, 772, 733, 707 (out of plane) cm^{-1}. - MS (70 eV): m/z = 252, 250 (0.05%, 0.15%, M^+), 234 (0.15), 232 (0.5), 214 (0.7), 197 (1.5), 183 (2), 170 (3), 161 (5), 159 (17), 144 (0.8), 143 (1.5), 142 (3), 141 (2), 126 (2), 124 (7), 123 (22), 117 (7), 115 (15), 114 (5), 107 (5), 106 (5), 105 (15), 95 (30), 93 (26), 92 (90), 91 (100), 81 (31), 80 (39), 79 (34).

$C_{15}H_{19}ClO$ (250.8) Ber. C 71.85 H 7.64 11f: Gef. C 71.62 H 7.62.

52f: Gef. C 71.60 H 7.68.

Hydrogenolytische Debenzylierung von 52f

388 mg (1.55 mmol) 52f wurden in 10 ml Ethanol in Gegenwart von 36 mg Palladium (10%)/Aktivkohle 1h bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in

einer Wasserstoffatmosphäre gerührt, wobei ein Aequivalent Wasserstoff aufgenommen wurde. Filtration, Abziehen des Lösungsmittels und Destillation ergab 238 mg (96%) syn-7-Chlormethyl-exo-2-norbornanol (53f) als farblose Flüssigkeit.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 1.07 - 1.12 (m; 2 H, 5,6-H_{endo}), 1.65 - 1.72 (m; 2 H, 5,6-H_{exo}), 1.73 - 1.80 (m; 3 H, 3-H, OH), 2.00 (br. t, J = 8 Hz; 1 H, 7-H), 2.20 (mc; 1 H, 1-H), 2.32 (mc; 1 H, 4-H), 3.80 - 3.91 (m; 3 H, 2-H, CH_2Cl). - IR (Film): 3347 (OH), 2950 (CH_2), 2880 (CH), 1451 (CH_2-Def.), 1344, 1314, 1268, 1225, 1168, 1088, 1046, 1007, 976, 942, 891, 857, 834, 769, 708 cm^{-1}.

Lanthaniden-Verschiebungsexperimente mit $Eu(fod)_3$ wurden in der früher beschriebenen Weise[143] durchgeführt. Für die einzelnen Protonen erhält man folgende Verschiebungsgradienten $\Delta\delta/\Delta$(mol $Eu(fod)_3$/mol 53f: 5,6-H_{endo}: 3.68, 5,6-H_{exo}: 2.46, 3-H_{exo}: 11.7, 3-H_{endo}: 6.22, 7-H: 5.25, 1-H: 10.6, 4-H: 4.26, 8-H: 9.96, 8-H': 9.09, 2-H: 17.6, OH: 68.1.
Beim Destillationsversuch entsteht unter Gasentwicklung 3-Oxa-tricyclo-[4.3.0.$0^{4,9}$]nonan, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum mit dem bereits beschriebenen[122] übereinstimmte.

Hydrogenolytische Debenzylierung von 11f

20 mg 10% Palladium auf Aktivkohle wurden in 20 ml Ethanol suspendiert und 15 min unter einer Wasserstoffatmosphäre gehalten, dann wurde eine Lösung von 411 mg (1.64 mmol) 11f zugefügt. Nach 60 min waren 48 ml Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel abrotiert.

Destillation im Wasserstrahlvakuum (120-130°C) ergab 254 mg (96%) exo-2-Chlor-syn-7-hydroxymethyl-norbornan als farblose Flüssigkeit. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.10-1.30 (m; 2 H, 5-H_n, 6-H_n), 1.55-1.70 (m u. s; 3 H, 5-H_x, 6-H_x), 1.96 (m; 1 H, 7-H), 2.06-2.12 (m; J = 14.5 Hz; 2 H, 3-H_n, 3-H_x), 2.29 (cm; 1 H, 1-H), 2.47 (d, J = 4.9 Hz; 1 H, 4-H), 3.40-4.10 (m, $J_{2,3x}$ = 3.87 Hz, $J_{2,3n}$ = 8.31 Hz, $J_{2,7}$ = 0.86 Hz; 3 H, 2-H, 8-H). - IR (Film): 3329 (OH), 2956 (CH_2-Val.), 2880 (CH-Val.), 1468, 1444 (CH_2-Def.), 1317, 1265, 1085, 1023 (CO), 990, 969, 902, 798, 750, 664 (CH_2-rock.) cm^{-1}.

syn-7-Benzyloxymethylnorbornen (50f): Das aus 4.00 g (25.5 mmol) 49 in der oben beschriebenen Weise erhaltene Produktgemisch aus 11f und 52f (3.73 g) wurde mit 2.97 g (26.5 mmol) KOtBu und 6 Tropfen Aliquat 336 in 50 ml Toluol 25 h unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung lag ein Gemisch aus 50f, 52f und 59f (60 : 30 : 10) vor, aus dem durch viermalige Destillation 1.53 g (28%) 50f (Sdp. 75-80°C (Bad)/10 Pa) und 0.280 g 52f (Sdp. 90-100°C (Bad)/10 Pa) abgetrennt wurden.

50f: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 0.93 - 1.30 (m; 2 H, 5,6-H_{endo}), 1.63 - 1.74 (m; 2 H, 5,6-H_{exo}), 1.94 (t, J = 7.1 Hz; 1 H, 7-H), 2.76 (br. s, 2 H, 1-H, 4-H), 3.37 (d, J = 7.1 Hz; 2 H, CH_2-O), 4.45 (s; 2 H, CH_2-Ph), 5.87 (mc; 2 H, 2-H, 3-H), 7.32 (mc; 5 H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 25.20 (t; C-5, C-6), 43.47 (d; C-1, C-4), 59.67 (d; C-7), 69.25 (t; C-8), 72.93 (t; C-9), 127.36 (d; C_p), 127.51 (d; C_o), 128.26 (d; C_m), 132.38 (d; C-2, C-3), 138.82 (s; C_i). - IR (Film): 3040 (Aryl-H), 2960, 2951 (CH), 1718, 1494, 1452 (Aromaten-Gerüst), 1367, 1329, 1271, 1199, 1170, 1099 (CO), 1073,

1026, 870, 848, 807, 733, 712, 696 (out of plane) cm^{-1}.

$C_{15}H_{18}O$ (214.3) Ber. C 84.07 H 8.47 Gef. C 82.17 H 8.49.

Nachweis der kinetischen Produktkontrolle bei der Addition von Benzyl-chlormethylether (49) an Norbornen (3o)

130 mg eines Gemisches aus 50f, 52f und 59f im Verhältnis 1.0 : 0.45 : 0.073 wurde in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und dann eine Lösung von 0.259 (1.90 mmol) $ZnCl_2$ in 0.310 ml Ether und 0.622 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Nach 24 h wurde die farblose Lösung auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und aufgearbeitet. Es wurden 100 mg eines Gemisches der drei Komponenten im Verhältnis 1.0 : 0.40 : 0.050 (mittels ^{1}H-NMR bestimmt) erhalten.

Versuchte Umsetzung von tert-Butylchlorid mit Norbornen (3o)

3.60 g (38.2 mmol) 3o wurden in 80 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 2.78 g (20.4 mmol) $ZnCl_2$ in 3.33 ml Ether und 6.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurde innerhalb 10 min eine Lösung von 3.70 g (40.0 mmol) tert-Butylchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 5 min wurde die durch ausgefallenes $ZnCl_2$ getrübte Lösung auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und aufgearbeitet. Das erhaltene Produktgemisch bestand zum überwiegenden Teil aus exo-2-Norbornylchlorid und dimerem Isobuten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.90-2.00 (m), 2.37 (br. s), 3.80 (br. dd; 2-H von Norbornylchlorid), 4.80 (s; dimeres Isobuten). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): Norbornylchlorid: δ = 26.73 (C-6), 28.12 (C-5), 35.07 (C-7), 36.52 (C-4), 43.59 (C-3), 46.07 (C-1), 62.25 (C-2). Dimeres Isobuten: δ = 29.82, 115.67, 138.69, 145.25.

Mit $SnCl_4$ wird ein ähnliches Gemisch erhalten.

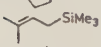
Versuchte Umsetzung von Adamantylchlorid mit Norbornen (30)

3.40 g (19.9 mmol) Adamantylchlorid wurden in 60 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 5.0 ml (43 mmol) $SnCl_4$ versetzt und innerhalb 10 min 2.20 g (23.4 mmol) 30 in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 74 h wurde die Lösung auf Wasser gegossen und aufgearbeitet. Die erhaltene Flüssigkeit enthielt kein 30 mehr, das Intensitätsverhältnis der ^{1}H-NMR-Signalgruppen bei δ = 0.80-2.47 und 3.80 (br. d) betrug 35 : 1. Bei der Vakuum-Destillation (6.7 Pa) destillierte zuerst Adamantylchlorid ab (45°C) , bei höheren Temperaturen (130°C) trat Zersetzung ein.

I. Zusammenfassung

1. Nach der Konkurrenzmethode wureden die relativen Reaktivitäten Alkyl-, Aryl- und Trimethylsilylmethyl-substituierter Alkene gegenüber Diarylmethyl-Kationen , die in Gegenwart von Alken-Gemischen aus Diarylmethylchloriden und Lewis-Säuren erzeugt wurden (Tab.52).

Tab. 52 Relative Alken-Reaktivitäten gegenüber Diarylmethyl-Kationen in CH_2Cl_2.

Alken	$k_{rel}(Ph_2CH^+)$ a)	$k_{rel}(Tol_2CH^+)$ b)
		70 - 600
		95.1
	89.9	81.7
	44.2	24.1
	23.3	
	4.45	5.56
		1.91
		1.86
	1.91	0.293
	1.16	0.724
	1.00	1.00
	0.841	
	0.541 b)	0.559
		0.494
		0.286
	0.437	0.252
		$6.58 \cdot 10^{-2}$
		$6.51 \cdot 10^{-2}$
	$4.80 \cdot 10^{-2}$	$3.64 \cdot 10^{-2}$
	$4.26 \cdot 10^{-2}$	$1.01 \cdot 10^{-2}$
	$4.87 \cdot 10^{-3}$	$2.93 \cdot 10^{-4}$
	$3.29 \cdot 10^{-3}$	$1.75 \cdot 10^{-4}$
		$7.87 \cdot 10^{-5}$
	$1.45 \cdot 10^{-4}$ b)	$3.16 \cdot 10^{-5}$
		$< 10^{-5}$

a) -78°C; b) -70°C.

Aus der starken Reaktionsbeschleunigung durch α-Methyl-Gruppen (≈ 10^4) und der geringen Beschleunigung durch β-Methyl-Gruppen (1-50) sowie der stark negativen Reaktionskonstanten $\rho^+ = -4.99$ für die Addition an Ring-substituierte Styrole schlossen wir auf einen partiell verbrückten Übergangszustand bei Carbeniumionen-Additionen.

Für sehr reaktive Alkene wie Silylenolether und 2-Cyclopropylpropen wurde eine starke Zunahme der berechneten relativen Reaktivität mit steigender Konzentration des Referenz-Alkens beobachtet, so daß für diese Systeme die Konkurrenzmethode nicht mehr anwendbar ist.

2. Die Addition von Diphenylmethyl- und p-Ditolylmethylchlorid an cis- und trans-Buten sowie trans-Phenylpropen erfolgt zu über 84% als anti-Addition, während mit cis-Phenylpropen die Stereoselektivität gering ist. Bei der Umsetzung mit den 2-Butenen werden noch 1,2-H- und 1,2-CH_3-Verschiebungsprodukte erhalten.
Eine Erniedrigung der Solvenspolarität und eine Erhöhung der $SnCl_4$-Konzentration erhöhen die anti-Selektivität. Die Addition von p-Ditolylmethylchlorid verläuft mit höherer anti-Stereoselektivität als die Addition von Diphenylmethylchlorid.
Die hohe aber nicht vollständige anti-Stereoselektivität der Additionsreaktionen sowie das Auftreten von Umlagerungsprodukten deuten auf ein partiell verbrücktes Carbeniumion als Zwischenstufe .

3. Die Lewis-Säure katalysierte Addition von Alkylchloriden, die eine höhere S_N1-Reaktivität als tert-Butyl- oder Adamantylchlorid besitzen, an Norbornene liefert syn-7-Alkyl-exo-2-halogen-norbornane neben etwa

10% der anti-Isomeren. Die Behandlung der Produkte mit Kalium-tert-butoxid unter Phasentransfer-Bedingungen ergibt syn-7-substituierte Norbornene, welche zu cis-1,2,3-trisubstituierten Cyclopentanen oxidiert werden können.

J. Literaturverzeichnis

1) R.C. Fahey in Topics in Stereochemistry (Ed. E.L. Eliel und N.L. Allinger), Vol. 3, S. 237 ff., Interscience, New York 1968.

2) G.H. Schmid und D.G. Garratt in The Chemistry of double-bonded Functional Groups (Ed. S. Patai), Suppl. A, Part 2, S. 725 ff., Wiley, New York 1977.

3) P.B.D. de la Mare und R. Bolton, Electrophilic Additions to Unsaturated Systems, Elsevier, Amsterdam 1982.

4) F. Freeman, Chem. Rev. 75, 439 (1975).

5) H.C. Brown und A.W. Moerikofer, J. Am. Chem. Soc. 85, 2063 (1963).

6) D.J. Pasto und S.-Z. Kang, J. Am. Chem. Soc. 90, 3797 (1968).

7) H.C. Brown, J.H. Kawakami und K.-T. Lin, J. Am. Chem. Soc. 95, 2209 (1973).

8) H.C. Brown und G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc. 83, 2544 (1961).

9) T.Clark und P.v.R. Schleyer, J. Organometal. Chem. 156, 191 (1978).

10) H.C. Brown und G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc. 82, 4708 (1960).

11) G. Collin, U. Jahnke, G. Just, G. Lorenz, W. Pritzkow, M. Röllig, L. Winguth, P. Dietrich, C.-E. Döring, H.G. Hauthal und A. Wiedenhöft, J. Prakt. Chem. 311, 238 (1969).

12) J. Meinwald, Y.C. Meinwald und T.N. Baker, III, J. Am. Chem. Soc. 85, 2513 (1963).

13) J. Meinwald, Y.C. Meinwald und T.N. Baker, III, J. Am. Chem. Soc. 86, 4074 (1964).

14) L. Kaplan, H. Kwart und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 82, 234 (1960).

15) R.F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. 89, 609 (1967).

16a) G.H. Schmid und V.J. Nowlan, Can. J. Chem. 54, 695 (1976).

16b) V.R. Kartashov, E.V.Skorobogatova, E.Yu. Grudzinskaja, N.F. Akimkina, N.S. Zefirov und R. Caple, Tetrahedron 41, 5219 (1985).

17) W.L. Orr und N. Kharasch, J. Am. Chem. Soc. 78, 1201 (1956).

18) I. Roberts und G.E. Kimball, J. Am. Chem. Soc. 59, 947 (1937).

19) G.A. Olah, P.W. Westerman, E.G. Melby und Y.K. Mo, J. Am. Chem. Soc. 96, 3581 (1974).

20) E. Bienvenue-Goëtz und J.-E. Dubois, Tetrahedron 34, 2021 (1978).

21) D.R. Marshall, P. Reynolds-Warnhoff und E.W. Warnhoff, Can. J. Chem. 49, 885 (19719.

22) J.H. Rolston und K. Yates, J. Am. Chem. Soc. 91, 1483 (1969).

23) J.H. Rolston und K. Yates, J. Am. Chem. Soc. 91, 1469 (1969).

24) V.J. Nowlan und T.T.Tidwell, Acc. Chem. Res. 10, 252 (1977).

25) L.P. Hammett und A.J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc. 54, 2721 (1932).

26) B.T. Baglia und E. Whalley, Can. J. Chem. 42, 1019 (1964).

27) W.M. Schubert und J.R. Keeffe, J. Am. Chem. Soc. 94, 559 (1972).

28) J. March, Advanced Organic Chemistry, 2. Auflage, S. 696, McGraw-Hill, Tokyo 1977.

29) W.K. Chwang, V.J. Nowlan und T.T.Tidwell, J. Am. Chem. Soc. 99, 7233 (1977).

30) P. Knittel und T.T.Tidwell, J. Am. Chem. Soc. 99, 3408 (1977).

31) J.P. Kennedy und E. Maréchal, Carbocationic Polymerization, Wiley Interscience, New York 1982.

32) Y. Wang und L.M. Dorfman, Macromolecules 13, 63 (1980).

33) G. Melloni, G. Modena und U. Tonellato, Acc. Chem. Res. 14, 227 (1981).

34) F. Marcuzzi, G. Melloni und G. Modena, J. Org. Chem. 44, 3022 (1979).

35) O. Kronja, E. Polla und S. Borčić, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1044.

36) W.S. Johnson, Angew. Chem. 88, 33 (1976).

37) M.J.S. Dewar und C.H. Reynolds, J. Am. Chem. Soc. 106, 1744 (1984).

38) H. Mayr, H. Klein und G. Kolberg, Chem. Ber. 117, 2555 (1984).

39) H. Mayr und W. Striepe, J. Org. Chem. 48, 1159 (1983).

40) H. Mayr und H. Klein, J. Org. Chem. 46, 4097 (1981).

41) C.A. Grob, Angew. Chem. 81, 543 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 535 (1969).

42) C.K. Ingold und F.R. Shaw, J. Chem. Soc. 1949, 575.

43) K. Hainer, Numerik mit BASIC Tischrechnern, S. 178, B.G. Teubner, Stuttgart 1983.

44) H. Mayr, Angew. Chem. 93, 202 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 184 (1981).

45) H. Mayr und W. Striepe, J. Org. Chem. 50, 2995 (1985).

46) B. Capon und S.P. McManus, Neighboring Group Participation, Vol. 1, S. 58 ff, Plenum Press, New York 1976.

47) E.M. Arnett und C. Petro, J. Am. Chem. Soc. 100, 5408 (1978).

48) E.M. Arnett und N.J. Pienta, J. Am. Chem. Soc. 102, 3329 (1980).

49) J.B. Pedley und J. Rylance, Sussex-N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds, Sussex 1977.

50) A. Streitwieser jr., Solvolytic Displacement Reactions, S. 95 f, McGraw-Hill, New York 1962.

51) D.H. Aue und M.T. Bowers in Gas Phase Ion Chemistry (Ed. M.T. Bowers), Bd. 2, S. 32 ff., Academic Press, New York 1979.

52) R.B. Turner, P. Goebel, B.J. Mallon, W. von E. Doering, J.F. Coburn jr. und M. Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. 90, 4315 (1968).

53) E.M. Arnett, R.P. Quirk und J.W. Larsen, J. Am. Chem. Soc. 92, 3977 (1970).

54) a) G.A. Olah und G. Liang, J. Am. Chem. Soc. 96, 195 (1974);
b) G.A. Olah, A.L. Berrier und G.K. Surya Prakash, J. Org. Chem. 47, 3903 (1982).

55) E.V. Couch und J.A. Landgrebe, J. Org. Chem. 40, 1636 (1975).

56) P. Asmus und M. Klessinger, Tetrahedron 30, 2477 (1974).

57) P. Masclet, D. Grosjean, G. Mouvier und J. Dubois, J. Electron Spectrosc. 2, 225 (1973).

58) R. Huisgen, P.H.J. Ooms, M. Mingin und N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 102, 3951 (1980).

59) K.B. Wiberg, B.A. Hess jr. und A.J. Ashe, III in Carbonium Ions (Ed. G.A. Olah und P.v.R. Schleyer), Bd. III, S. 1295, Wiley, New York 1972.

60) J.P. Kennedy und E. Maréchal, Carbocationic Polymerization, S. 303, Wiley, New York 1982.

61) E. Grunwald und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 70, 846 (1948).

62) V.J. Shiner jr., W.E. Buddenbaum, B.L. Murr und G. Lamaty, J. Am. Chem. Soc. 90, 418 (1968).

63) A. Streiwieser jr., Solvolytic Displacement Reactions, S. 43, McGraw-Hill, New York 1962.

64) M.F. Ruasse, J.E. Dubois und A. Argile, J. Org. Chem. 44, 1173 (1979).

65) Lit. 2, S. 856.

66) H.C. Brown und P.J. Geoghegan jr., J. Org. Chem. 37, 1937 (1972).

67) K. Oyama und T.T. Tidwell, J. Am. Chem. Soc. 98, 947 (1976).

68) J. Shorter, Chem. Unserer Zeit 19, 197 (1985).

69) A.G. Harrison, R. Houriet und T.T. Tidwell, J. Org. Chem. 49, 1302 (1984).

70) A.D. Allen, M. Rosenbaum, N.O.L. Seto und T.T. Tidwell, J. Org.

Chem. 47, 4234 (1982).

71) J.P. Kennedy in High Polymers (Ed. G.E. Ham), Vol. XVIII, S. 306, Wiley, New York 1964.

72) G.H. Schmid, J. Org. Chem. 43, 777 (1978).

73) A.D. Allen, Y. Chiang, A.J. Kresge und T.T. Tidwell, J. Org. Chem. 47, 775 (1982).

74) H.G.O. Becker, Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, 3. Aufl., S. 84, Verlag H. Deutsch, Zürich 1975.

75) W.K. Chwang, P. Knittel, K.M. Koshy und T.T. Tidwell, J. Am. Chem. Soc. 99, 3395 (1977).

76) S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2nd Edition, Wiley, New York 1976.

77) H. Mayr und R. Schneider, Chem. Ber. 115, 3470 (1982).

78) H. Mayr und G.A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 99, 510 (1977).

79) E.W. Colvin, Silicon in Organic Synthesis, Butterworths, London 1981.

80) W.P. Weber, Silicon Reagents for Organic Synthesis, Springer, Berlin 1983.

81) I. Fleming, Organic Silicon Chemistry in Comprehensive Organic Chemistry (Ed. D.H.R. Barton und W.D. Ollis), Vol. 3, S. 539, Pergamon, Oxford 1979.

82) Y. Himeshima, H. Kobayashi und T. Sonoda, J. Am. Chem. Soc. 107, 5286 (1985).

83) L.H. Sommer und G.A. Baughman, J. Am. Chem. Soc. 83, 3346 (1961).

84) A.W.P. Jarvie, A. Holt und J. Thompson, J. Chem. Soc. (B), 746 (1970).

85) M.A. Cook, C. Eaborn und D.R.M. Walton, J. Organometal. Chem. 24, 301 (1970).

86) J.B. Lambert und R.B. Finzel, J. Am. Chem. Soc. 104, 2020 (1982).

87) S.G. Wierschke, J. Chandrasekhar und W.L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. 107, 1496 (1985).

88) ΔE für das 1-Propyl-Kation (+ 46.4 kcal/mol) aus Lit. 88 wurde um die Isomerisierungsenergie 1-Propyl-Kation ⟶ Isopropyl-Kation: -17.0 kcal/mol (6-31G*), -16 kcal/mol (exptl., Gasphase) Lit. 90, korrigiert.

89) L. Radom, P.C. Hariharan, J.A. Pople und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 6531 (1973).

90) S.B. Rutschmann, Schweiz. Laboratoriums. Z. 42, 129, 167 (1985).

91) M.T. Reetz und H. Heimbach, Chem. Ber. 116, 3702 (1983).

92) M.T. Reetz, K. Schwellnus, F. Hübner, W. Massa und R.E. Schmid, Chem. Ber. 116, 3708 (1983).

93) M.T. Reetz, P. Walz, F. Hübner, S.H. Hüttenhain, H. Heimbach und K. Schwellnus, Chem. Ber. 117, 322 (1984).

94) R.E. Tirpak und M.W. Rathke, J. Org. Chem. 47, 5099 (1982).

95) M.T. Reetz und H. Müller-Starke, Liebigs Ann. Chem. 1983, 1726.

96) K. Akiba, Tetrahedron Lett. 25, 5405 (1984).

97) T. Mukaiyama, K. Banno und K. Narasaka, J. Am. Chem. Soc. 94, 7503 (1974).

98) Y. S. Yokoyama, T. Inoue und I. Kuwajima, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 553 (1984).

99) U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller, Chem. Ber. 115, 261 (1982).

100) H.J. Prins, J. Prakt. Chem. 89, 414 (1914).

101) L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc. 68, 1650 (1946).

102) K. Bott, Angew. Chem. 92, 169 (1980).

103) G.A. Olah und Y.K. Mo in Carbonium Ions (Ed. G.A. Olah und P.v.R.

Schleyer) Vol. 5, S. 2145, Wiley, New York 1976.

104) J.H. Rolston und K. Yates, J. Am. Chem. Soc. 91, 1477 (1969).

105) M.J.S. Dewar und R.C. Fahey, J. Am. Chem. Soc. 85, 3645 (1963).

106) J. Nishizawa, H. Takenaka und Y. Hayashi, J. Am. Chem. Soc. 107, 522 (1985).

107) a) W.S. Johnson, Bioorg. Chem. 5, 51 (1976); b) E.E. van Tamelen, R.G. Lees und A. Grieder, J. Am. Chem. Soc. 96, 2255 (1974).

108) M.J.S. Dewar und R.C. Fahey, Angew. Chem. 76, 320 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 245 (1964).

109) F. Marcuzzi und G. Melloni, J. Chem. Res. (M) 1979, 2287; J. Chem. Res. (S) 1979, 184; Lit. 34.

110) D. Seebach und V. Prelog, Angew. Chem. 94, 696 (1982).

111) N.L. Allinger und Y.H. Yuh, MM2 Programm 1977 Force Field, ergänzt 1980.

112) R. Schneider, U. Grabis und H. Mayr, Angew. Chem. 98, 94 (1986).

113) M. Saunders, J. Chandrasekhar und P.v.R. Schleyer in Rearrangements in Ground and Excited States (Ed. P. de Mayo), Vol. I, S. 1 ff, Academic Press, New York 1980.

114) G. Heublein, S. Spange und R. Hallpap, Makromol. Chem. 180, 1935 (1979).

115) B. M. Benjamin, P. Wilder jr. und C.J. Collins, J. Am. Chem. Soc. 83, 3654 (1961).

116) B.M. Benjamin und C.J. Collins, J. Am. Chem. Soc. 83, 3662 (1961).

117) W. Kirmse und E.-C. Prolingheuer, Chem. Ber. 113, 104 (1980).

118) a) S.F. Birch, W.J. Oldham und E.A. Johnson, J. Chem. Soc. 1947, 818; b) S.C. Temin und M.E. Baum, Can. J. Chem. 43, 705 (1965).

119) a) J.W. Wilt, T.P. Malloy, P.K. Mookerjee und D.R. Sullivan, J. Org.

Chem. 39, 1327 (1974); b) F. Frickel, Synthesis 1974, 507.

120) P. Laszlo und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem Soc. 86, 1171 (1964).

121) J.B. Grutzner, M. Jautelat, J.B. Dence, R.A. Smith und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 92, 7107 (1970).

122) R.R. Sauers und P.E. Sonnet, J. Org. Chem. 29, 754 (1964).

123) a) T.G. Traylor und A.W. Baker, J. Am. Chem. Soc. 85, 2746 (1963); b) K.C. Pande und S. Winstein, Tetrahedron Lett. 1964, 3393.

124) H. Kwart, R.K. Miller und J.L. Nyce, J. Am. Chem. Soc. 80, 887 (1958).

125) M.L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc. 87, 4293 (1965).

126) J.K. Stille und R.D. Hughes, J. Org. Chem. 36, 340 (1971).

127) a) W. Kirmse, Top. Curr. Chem. 80, 125 (1979); b) W. Kirmse und R. Siegfried, J. Am. Chem. Soc. 105, 950 (1983).

128) J.L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc. 87, 4285 (1965).

129) R. Schneider, geplante Dissertation Medizinische Universität zu Lübeck.

130) F. Marcuzzi und G. Melloni, J. Am. Chem. Soc. 98, 3295 (1976).

131) T.G. Traylor, W. Hanstein, H.J. Berwin, N.A. Clinton und R.S. Brown, J. Am. Chem. Soc. 93, 5715 (1971).

132) W. Shand jr., V. Shoemaker und J.R. Fisher, J. Am. Chem. Soc. 66, 636 (1944).

133) H. Staudinger und E. Suter, Chem. Ber. 53, 1092 (1920).

134) W.H. Carothers und D.D. Coffman, J. Am. Chem. Soc. 54, 4071 (1932).

135) L.F. Tietze und T. Eicher, Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum, S. 188, Thieme, Stuttgart 1981.

136) H.O. House, J. Org. Chem. 34, 2324 (1969).

137) C.F.H. Allen und S. Converse, Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, 226 (1932).

138) Die Zuordnung zu cis- und trans-10a'' gelingt aus der ^{1}H-NMR Absorption von 1-H: Y.S. Tsybin, A.V. Kessenikh und R.N. Volkov, Zh. Org. Khim. 5, 806 (1969).

139) H.-J. Rimeck in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Bd. IV/1c, S. 108, Thieme, Stuttgart 1980.

140) H. Burzlaff, R. Böhme und M. Gomm, CRYSTAN - A Crystallographic Program System for Minicomputers, Universität Erlangen-Nürnberg 1977.

141) H. Klein, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1982.

142) C.M. Starks, J. Am. Chem. Soc. 93, 195 (1971).

143) E. Bäuml und H. Mayr, Chem. Ber. 118, 683 (1985).

Lebenslauf

Geburtsdatum:	28.03.54
Geburtsort:	Erlangen
Eltern:	Fritz Pock
	Johanna Pock, geb. Merz
Familienstand:	verheiratet seit 12.85, 1 Kind
Ausbildung:	
Volksschule Erlangen	1960-1964
Städt. Marie-Therese-Gymnasium Erlangen	1964-1974
Erwerb der allgemeinen Hochschulreife	22.06.1974
Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg	1974-1980
Diplom-Vorprüfung	28.09.1977
Diplom-Hauptprüfung	26.11.1980
Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Mayr	Dez. 1980- Dez. 1981
Promotionsarbeit am Institut für Organische Chemie I der FAU-Erlangen-Nürnberg und am Institut für Chemie der Medizinischen Universität zu Lübeck	Dez. 1981- Mai 1986